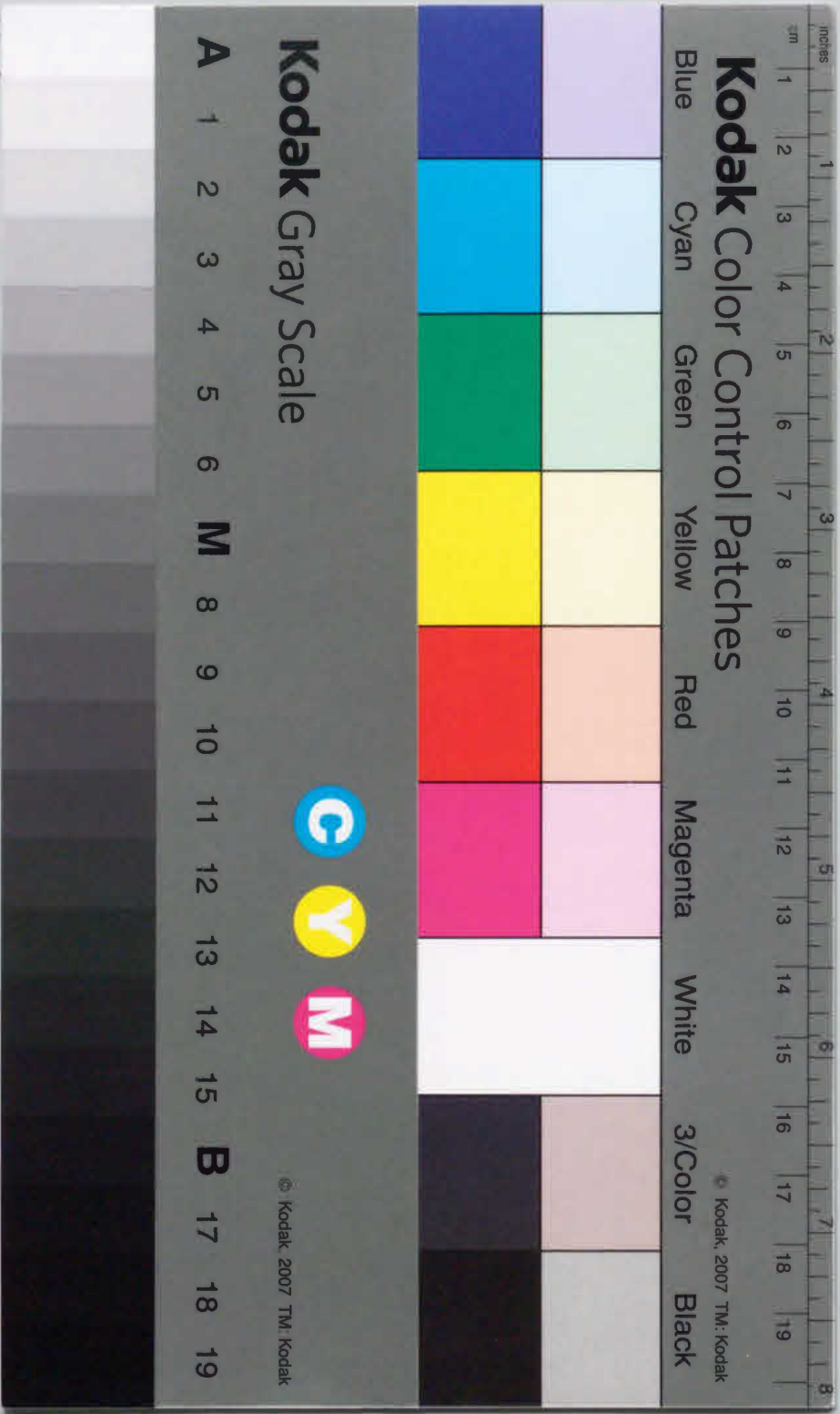


様式 6

論文目録

報告番号	甲 工 乙 工 工 修	第 57 号	氏 名	向 井 孝 志
学位論文題目	GaN 系発光ダイオードに関する研究 —紫外から赤色領域で発光する InGaN・LED の作成および発光特性—			
論文の目次				
第 1 章 序論				
第 2 章 GaN 系 pn 接合 LED の開発経過と問題点				
第 3 章 単一量子井戸 (SQW) 活性層を有する LED				
第 4 章 InGaN・LED の特性と貫通転位				
第 5 章 InGaN・LED の発光特性の解析				
第 6 章 紫外 LED				
第 7 章 GaN 系 LED の長波長化				
第 8 章 結論				
謝辞				
本研究に関する発表				
本研究の成果一覧				
本研究に関する受賞一覧				
参考文献				
主論文				
別紙参照				
副論文				
別紙参照				



主論文

- (1) "High-Power UV InGaN/AlGaIn Double-Heterostructure LEDs", T. Mukai, D. Morita and S. Nakamura: J. Cryst. Growth Vol. 189/190 (1998) pp. 778-781
- (2) "Amber InGaIn-Based Light-Emitting Diodes Operable at High Ambient Temperatures", T. Mukai, H. Narimatsu and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) L479-L481
- (3) "InGaIn-Based Blue Light-Emitting Diodes Grown on Epitaxially Laterally Overgrown GaIn Substrates", T. Mukai, K. Takekawa and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) L839-L841
- (4) "Current and Temperature Dependences of Electroluminescence of InGaIn-Based UV/Blue/Green Light-Emitting Diodes", T. Mukai, M. Yamada and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) L1358-L1361
- (5) "Characteristics of InGaIn-Based UV/Blue/Green/Amber/Red Light-Emitting Diodes", T. Mukai, M. Yamada and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) pp. 3976-3981
- (6) "Ultraviolet InGaIn and GaIn Single-Quantum-Well-Structure Light-Emitting Diodes Grown on Epitaxially Laterally Overgrown GaIn Substrates", T. Mukai and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) pp. 5735-5739

副論文

- (1) "Highly P-Typed Mg-Doped GaIn Films Grown with GaIn Buffer Layers", S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30 (1991) pp. L1708-L1711
- (2) "High-Power GaIn P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes", S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30 (1991) pp. L1998-L2001
- (3) "Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaIn Films", S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. L139-L142
- (4) "Hole Compensation Mechanism of P-Type GaIn Films", S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. 1258-1266
- (5) "In situ monitoring and Hall measurements of GaIn grown with GaIn buffer layers", S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: J. Appl. Phys. Vol. 71 (1992) pp. 5543-5549
- (6) "Si- and Ge-Doped GaIn Films Grown with GaIn Buffer Layers", S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. 2883-2888
- (7) "High-Quality InGaIn Films Grown on GaIn Films", S. Nakamura and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. L1457-L1459
- (8) "P-GaIn/N-InGaIn/N-GaIn Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes", S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) pp. L8-L11
- (9) "Si-Doped InGaIn Films Grown on GaIn Films", S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) pp. L16-L19
- (10) "Candela-class high-brightness InGaIn/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes", S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Appl. Phys. Lett. Vol. 64 (1994) pp. 1687-1689
- (11) "High-brightness InGaIn/AlGaIn double-heterostructure blue-green-light-emitting diodes", S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: J. Appl. Phys. Vol. 76 (1994) pp. 8189-8191
- (12) "Superbright Green InGaIn Single-Quantum-Well-Structure Light-Emitting Diodes", S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) pp. L1332-L1335
- (13) "InGaIn-based uv/blue/green/amber/red LEDs", T. Mukai, M. Yamada and S. Nakamura: SPIE conference Proceedings Vol. 3621 pp. 2-13

論文内容要旨

報告番号	甲 工 乙 工 工 修	第 57 号	氏 名	向 井 孝 志
学位論文題目	GaN 系発光ダイオードに関する研究 —紫外から赤色領域で発光する InGaN・LED の作成および発光特性—			
内容要旨				
<p>発光ダイオード(LED)は、発光効率、単色性、寿命、等に優れ、幅広く応用されている。しかしながら、高い発光効率を有する LED は赤色 LED のみであった。本研究では GaN 系材料を用いることにより、1)従来実現していなかった高発光効率の青色 LED の実現、2)高発光効率緑色 LED の実現、3)GaN 系 LED における発光波長の短波化と長波化、4)GaN 系 LED の発光に関する機構の解明、を目的とした。</p> <p>ツーフロー MOCVD 装置を用いて、結晶性の優れた GaN 単結晶膜を成長することに成功した。n 型 GaN では、Si 及び Ge を用いて広範囲にわたりキャリア濃度を制御できることを明らかにした。p 型 GaN では Mg をドープメントとして用い、高抵抗 GaN:Mg を窒素雰囲気中で熱処理することで低抵抗 p 型 GaN が得られることを明らかにした。発光効率の高い LED を作成するために、ダブルヘテロ構造を用いた。活性層として InGaN:Zn+Si を用いることにより 1mW を超える発光出力を有する青色 LED を作成することに成功した。</p> <p>InGaN:Zn+Si を活性層とする LED の問題点を解決するために、InGaN 単一量子井戸(SQW)を活性層とすることで、1)発光出力アップ[1.5→5mW]、2)狭い発光スペクトル半値幅[70→20nm]、3)高出力緑色 LED[3mW]の実現、ができた。青色 SQW・LED では、その発光スペクトルの短波長成分が、InGaN:Zn+Siを活性層とする LED より少ないため LED の寿命が長くなることが判った。これは結晶の劣化よりもエポキシ樹脂の光吸収による劣化の影響が大きいためであることが明らかになった。</p> <p>サファイア基板上に成長した GaN 系単結晶膜には高密度の貫通転位が存在している。それにもかかわらず高い発光効率の LED が得られる理由について検討した。これについて、InGaN 活性層の In モル分率の揺らぎにより形成される In リッチ領域に注入キャリアが局在することで、転位が作る非発光再結合中心にキャリアが捕獲されないためである、と結論付けた。</p> <p>電流増加により発光スペクトルがブルーシフトする現象について検討した。その原因として 1)ピエゾ電界のスクリーニング、2)In リッチ領域のバンドフリンク、を考え、In リッチ領域のバンドフリンクによりブルーシフトしていると結論付けた。一般的に周囲温度の上昇によりバンドギャップナローイングが生じ発光スペクトルがレッドシフトする。しかし、In モル分率の高い InGaN・LED では発光波長の温度依存性が見られない。この原因を検討し、In モル分率の揺らぎによる In リッチ領域がバンドテイルを形成し、そのバンドテイル部のキャリアが温度上昇により高エネルギー側へ分布を広げることによると結論付けた。</p> <p>紫外 LED の検討を行い、発光波長 371nm、外部量子効率 7.5%の紫外 LED を開発した。紫外 LED では、1)その活性層の Inモル分率が低いこと、2)GaN 層による光の自己吸収、により波長が短くなるにつれ発光効率が低くなることを明らかにした。</p> <p>長波長 LED の検討では発光出力 1.4mW のこはく色 LED を実現した。こはく色 InGaN・LED は AlInGaP のこはく色 LED と比べ、発光出力の周囲温度依存性が優れることを明らかにした。赤色 LED について検討し、InGaN 層の相分離が起きている可能性があることを示した。</p> <p>本研究の成果により、青色 LED、緑色 LED、こはく色 LED、紫外 LED が実用化されるに至った。</p>				

GaN系発光ダイオードに関する研究

－紫外から赤色領域で発光するInGaN・LEDの作成および発光特性－

2000年3月

向井孝志

GaN系発光ダイオードに関する研究

—紫外から赤色領域で発光するInGaN・LEDの作成および発光特性—

2000年 3月

向 井 孝 志

目次

第1章 序論.....1

- 1-1 本研究の背景 1
- 1-2 本研究の目的 3
- 1-3 論文の構成 4

第2章 GaN系pn接合LEDの開発経過と問題点.....6

- 2-0 緒言 6
- 2-1 GaNの成長法及び原材料 6
- 2-2 アンドープGaNの特性 9
- 2-3 n型GaN 10
- 2-4 p型GaN 12
- 2-5 ホモ型pn接合LEDの作成と評価 17
- 2-6 DH型LEDの設計と良質InGaN結晶の必要性 19
- 2-7 InGaN結晶成長と評価 20
- 2-8 DH型LEDの試作と評価I (InGaN:Si) 22
- 2-9 DH型LEDの試作と評価II (InGaN:Zn, Si) 24
- 2-10 DH型LEDの問題点 30
- 2-11 結言 32

第3章 単一量子井戸(SQW)活性層を有するLED.....34

- 3-0 緒言 34
- 3-1 SQW活性層を有するLEDの作成(青及び緑) 34
- 3-2 SQW構造LEDの特性評価 39
- 3-3 酸素不純物とLEDの特性 46
- 3-4 結言 49

第4章 InGa_N・LED の特性と貫通転位……………51

4-0 緒言 51

4-1 貫通転位密度と発光効率 51

4-2 低転位密度 GaN 基板の作成 51

4-3 ELOG 基板を使用した青および緑色 LED の作成と評価 55

4-4 貫通転位に関する考察 61

4-5 結言 63

第5章 InGa_N・LED の発光特性の解析……………65

5-0 緒言 65

5-1 順方向電流及び周囲温度と発光スペクトル 65

5-2 InGa_N・LED の発光特性の考察 71

5-3 結言 76

第6章 紫外 LED……………78

6-0 緒言 78

6-1 紫外 LED の作成と評価 78

6-2 ELOG 基板を用いた紫外 LED の作成と評価 82

6-3 結言 88

第7章 GaN 系 LED の長波長化……………90

7-0 緒言 90

7-1 こはく色 InGa_N・LED の作成と評価 90

7-2 赤色 InGa_N・LED の作成と評価 94

7-3 結言 98

第8章 結論……………100

謝辞……………104

本研究に関する発表……………105

本研究の成果一覧……………110

本研究に関する受賞一覧……………111

第1章 序論

1-1 本研究の背景

発光ダイオード (LED) は 1960 年代に GaAsP、GaP といった III-V 属化合物半導体により作成され、パイロットランプ、数字表示素子、ディスプレイ、等の応用分野で広く使われるようになった。

赤色 LED で当初用いられた GaAsP では、そのバンド構造が間接遷移型であるため外部量子効率 は 0.6% と低かった。1980 年代には AlGaAs、AlInGaP 材料による赤色 LED が開発され、その発光効率は桁のオーダーで高くなり、赤色 LED としては完成の域に至っている。赤色 LED がこのように発光効率が高くなった理由は、結晶性の良い基板が有ること、基板に格子整合がとれた状態で 3 元あるいは 4 元混晶が成長できること、発光層のバンド構造が直接遷移型であること、の全てを満足する材料系が有ったことによると考えることができる。

緑色 LED は GaP により 1970 年代に開発された。発光中心として活性層に窒素がドーピングされたものでは 0.7% の外部量子効率、アンダードープのものでは 0.2% の外部量子効率を有する。効率の値としては低い が緑色は視感度が最も高い波長領域であるため実用化された。しかし AlInGaP 赤色 LED と比べると視感効率は 1/5 以下であり、発光効率が低いことは否めない。GaP 材料による緑色 LED の発光波長は窒素ドーピングのもので 565nm、アンダードープのもので 555nm であり、厳密に色表現した場合は黄緑色である。これは三原色の一つである緑色そのものを再現できないということを意味する。

青色 LED は SiC と GaN による LED が開発されていたが、外部量子効率が SiC で 0.02%、GaN で 0.1% と非常に低く、それらの特性は実用的なレベルには達しているとは言えなかった。高効率な青色 LED が実現することにより LED による光の三原色が揃い、フルカラー LED ディスプレイをはじめとして LED の応用分野が飛躍的に広がるのは明らかである。すなわち青色 LED の高効率化は LED 分野において最も切望されている課題であった。

青色 LED の材料の候補として、SiC、ZnSe、ZnS、GaN が代表的材料として挙げられる。ZnSe と ZnS はバンド構造が直接遷移型であるため高い発光効率が期待できる。しかし p 型結晶を作成することが困難であるという問題があり、高効率 LED の実現には至っていない。

SiC を用いた青色 LED は、SiC 基板上に pn 接合を成長して作成されている。しかし SiC のバンド構造が間接遷移型であることから外部量子効率は 0.02% と低かった。SiC に対する良好なオーム性電極があったことから、駆動電圧が 3V と低く他材料に対し優位であった。本研究に着手した時点では SiC による青色 LED が商品化されるに至っていたが、その光度は 20mcd 程度であったため、応用分野が限定されるものであった。

GaN では p 型結晶を得ることが困難であったため、MIS 型 LED により青色 LED が研究されていた。GaN の結晶性が良くなかったこと、MIS 構造であること、により外部量子効率は 0.1% であった。

本研究で LED 作成の材料として用いた GaN、InN、AlN は直接遷移型のバンド構造を有し、発光素子材料として適している。また、これらのバンドギャップエネルギーの値から原理的には紫外領域から赤色領域までを一つの材料系でカバーできる可能性があり、非常に魅力的な材料系であるといえる。GaN による LED 作成における問題点として基板の問題が有る。GaN の大型インゴットの作成が困難であることから、GaN 以外の材料の基板に GaN を成長するヘテロエピタキシーをせざるを得ない。様々な基板を用いた試みが報告されているが、サファイア (Al_2O_3) が用いられることが多い。その理由は、成長時における基板の化学的安定性や熱的安定性が優れているため、結晶性の良いものがあったため、と推測される。このように異種基板上にエピタキシャル成長するため、基板結晶との格子定数差や熱膨張係数差により結晶性の良い GaN 膜の作成が困難であった。

1970 年代から 80 年代前半では、GaN の結晶成長にはハイドライド気相エピタキシー法 (HVPE 法) が用いられた。HVPE 法では、N 源としてアンモニア (NH_3)、Ga 源として金属 Ga、Ga の輸送には HCl が用いられた。成長速度は数 10~100 $\mu\text{m}/\text{h}$ と速いため厚膜の成長には適しているが、薄膜の厚み制御は困難であった。HVPE 法により作成された GaN の結晶性は良いとは言えず、表

面平坦性やクラックの問題があった。例えば、結晶性を良くするために成長膜厚を厚くするとサファイア基板との熱膨張係数差によりクラックが発生することである。また p 型 GaN が得られず、作成された LED は MIS 構造であった。GaN を発光層にする場合、そのバンドギャップが紫外領域に有るため Zn をドーピングすることにより深い準位を形成し青色発光を得ていた。しかし HVPE 法では Zn のドーピング制御が容易でなかった。

分子線エピタキシー法 (MBE 法) は成長温度が HVPE 法より数百度低いため、残留ドナーの原因の一つである窒素空孔を減少させることができると期待されるが、実際にはそれほど下がらなかった。Yoshida らはサファイア基板上に単結晶 AlN を中間層として成長し、その上に GaN を成長することで結晶性を改善する方法を見出した。しかし MBE 法による方法では発光効率の高い LED を作成するには至っていない。

1970 年代後半からは有機金属化学気相成長法 (MOCVD 法) による GaN の研究が多くなった。MOCVD 法により作成された GaN の結晶性も他の成長法と同様良くはなかった。表面平坦性、クラック、p 型 GaN が得られない、といった問題があったためである。1986 年 Amano ら¹⁾により低温堆積 AlN 緩衝層をサファイア基板と GaN 層の間に入れる方法が見出され、GaN の質が大きく改善された。p 型 GaN を得る方法として Mg ドープされた GaN に電子線照射することで p 型 GaN が得られたという報告が 1989 年に Amano ら²⁾によりなされた。しかし高効率青色 LED の実現には至らなかった。

このように様々な材料や成長方法が試みられているが、高効率な青色 LED が実現していなかったこと、GaN 系材料のバンドギャップ値から青色だけでなく紫外、こはく色、赤色等の LED の可能性があるにもかかわらず殆どの研究者が青色発光を対象にしていた。これらが本研究に着手することになった動機である。

1-2 本研究の目的

本研究の目的は GaN 系材料を用いて実用化可能な多色の高効率 LED を作成

すること、作成した LED の特性を明らかにすることである。検討する LED の発光色は青色をはじめとして緑色、こはく色、赤色、および紫外である。特性研究として、開発のキーポイントとなる InGa_N 活性層を有する LED の特徴的現象である波長シフト現象の原因、発光効率と転位の関係、について検討し、解明することである。

1-3 論文の構成

第 2 章では、Ga_N の結晶成長における成長法と使用する原料について述べ、アンドープ Ga_N における低温成長 Ga_N バッファ層とキャリア濃度の関係を述べる。さらに伝導型の制御について検討する。次に、LED の最も基本的構造であるホモ型 pn 接合 LED の作成とその特性について述べる。また、発光効率を改善するためには InGa_N 結晶が必要であることを示し、InGa_N を用いた DH 型 LED の設計、作成および評価について述べる。

第 3 章では、DH 型 LED の特性改良のために単一量子井戸 (SQW) 活性層を有する LED の作成をして、その特性を評価する。

第 4 章では、貫通転位密度と Ga_N 系 LED の発光効率の関係を調べるために、サファイア基板上と貫通転位密度が低い基板上それぞれに LED を作成し、青および緑色 LED において貫通転位が LED 特性にどのような影響を及ぼすかについて検討する。

第 5 章では、Ga_N 系 LED の特徴的性質である電流による発光スペクトルの波長シフト、周囲温度による発光スペクトルの波長シフト、について考察する。

第 6 章では、高効率紫外 LED の作成を行い、その活性層に InGa_N を用いることにより高効率になることを示す。さらに高効率を実現するために貫通転位密度を低減することが有効であることを示す。

第 7 章では、Ga_N 系 LED の長波長化について述べる。最初に 590nm の発光波長のこはく色 LED の試作と評価を行い、同一波長の AlInGaP 材料の LED と比較して発光出力の周囲温度依存性が非常に優れていることを示す。次に赤

色 LED の作成と評価を述べる。

第 8 章では、本研究を総括し、本研究の成果のまとめと、今後の課題及び将来展望をまとめる。

参考文献

- 1) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: Appl. Phys. Lett. 48(1986) 353
- 2) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 28(1989) L2112

2-0 緒言

本研究において最初に検討したことは、成長装置のリアクター部の構造である。良質なGaNを得るために1000℃以上の高温で成長する必要がある。成長温度が高温であることはいくつかの副作用をもたらす。その解決のためのリアクター部の構造、その構造が何を意図しているか、について2-1節で述べる。2-2節ではアンドープGaNの成長と評価について述べる。2-3、2-4節ではGaNの伝導型制御について述べる。n型GaNではSi及びGeをドーパントに用い、キャリア濃度がドーパント供給量に対して直線的に制御できることを示す。従来、p型GaNではMgドーパと電子線照射によるp型化が報告されているが、本研究ではp型GaNを得るために熱処理を施すことにより低抵抗なp型GaNを得ることに成功した。またMgドーパGaNが未処理で高抵抗を示す機構について検討する。2-5節ではn-GaN/p-GaNホモ接合の青色LEDを作成し評価する。2-6～2-8節では発光出力を高めるためにDH接合型LEDの検討をする。DH型LEDを実現するためにInGaNの成長について検討する。2-9節ではInGaN活性層にZnとSiを同時ドーパすることにより、高出力な青色LEDが得られることについて述べる。2-10節でInGaN:Zn,Siを活性層とするLEDの問題点について述べる。

2-1 GaNの成長法及び原材料

本研究において用いた成長方法は有機金属化学気相成長法（MOCVD法）である。MOCVD法は装置の形状、特にガスフローに係わる部分により成長する膜質が大きく影響され、GaN系材料の成長に用いるMOCVD装置では標準的スタイルというものが現在のところ確立していない。本研究で用いたMOCVD装置のリアクター部の概略図¹⁾を図2-1に示す。

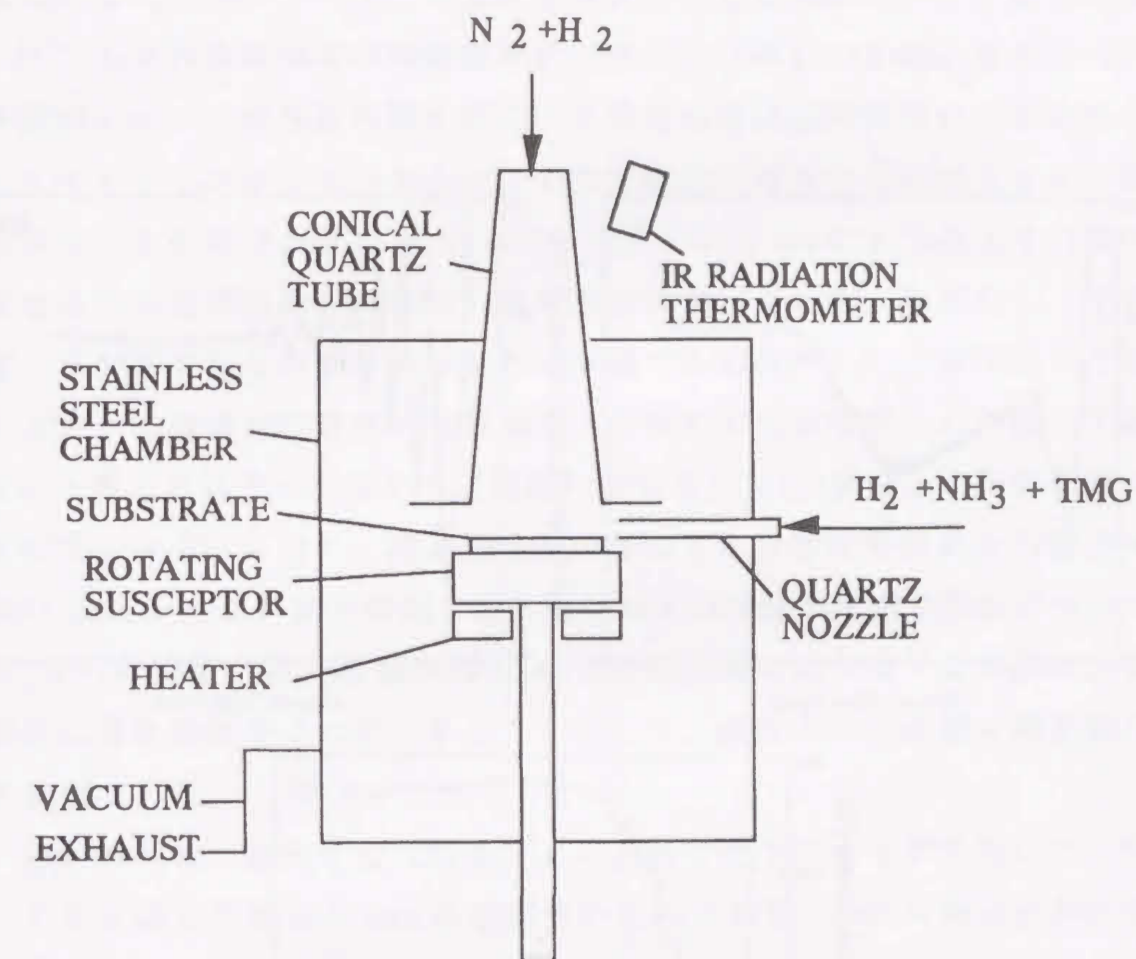


図2-1 MOCVD装置リアクター部の概略（ツーフローMOCVD装置）

本装置の特徴は、二つの異なる目的を有するガスフローがあることである。基板に対してほぼ水平に流れる原料ガスフロー（メインフロー）とメインフローに対して垂直上方から流れる押圧ガスフロー（サブフロー）の二つである。メインフローの目的は原料輸送であり、サブフローの働きは基板上に発生する強い上昇気流を相殺しメインフローを基板上全体に接触させることである。本装置の他の特徴としては、円錐型石英サブフロー管を通して赤外放

射温度計による赤外放射をモニターすることにより成長表面のその場観察ができることである。²⁾ 図 2-2 に赤外放射モニター例を示す。

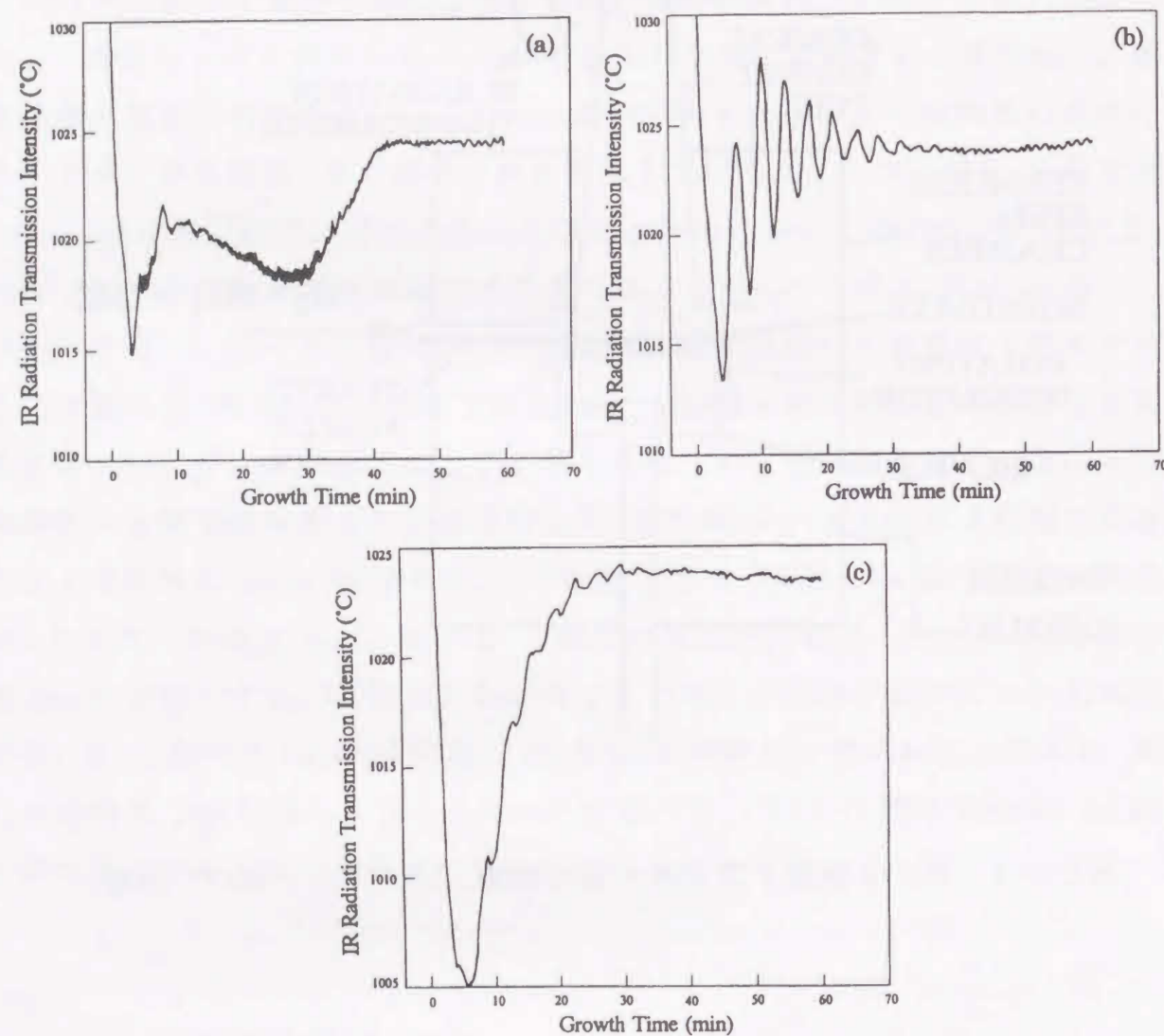


図 2-2 放射温度計による赤外放射モニター例

本図は高温 (1035°C) で GaN を成長中に赤外放射をモニターした例である。

成長条件のうち、低温成長 GaN バッファ層 (GaN バッファ層) の厚みを (a) 7.5nm、(b) 25nm、(c) 50nm、と変化させたときの、高温での GaN 層成長中の赤外放射 (波長 960nm) をモニターした。同図から分かるように GaN バッファ層の厚みの違いによる赤外放射強度の時間変化のパターンは著しい違いが見られる。(尚、本実験において赤外放射温度計による絶対温度は正確でない。石英部品を通してモニタリングしているため、石英部品の内壁面の汚れにより赤外線が減衰が生じるためである。) このパターンにおいて (b) のように大きな振幅を有する放射強度の振動がある時、成長表面は平坦である。なぜなら、平坦ならば、サセプタからの赤外線放射が GaN 層で多重反射し、干渉することによって上方への透過光の強度が成長時間 (すなわち成長膜厚) に対応して振動する、と考えられるからである。同図において、(a) の場合、成長表面は六角形のピラミッド状になり、成長膜厚が増加しても表面は平坦にならなかった。(b) の場合、成長初期の段階 (およそ 500nm の成長膜厚) で表面が平坦になった。(c) の場合、成長膜厚が約 2 μ m で表面が平坦になった。このように、成長中に赤外放射をモニターすることにより、成長表面の状態が間接的にその場観察できる。

原材料では、基板として直径 2 インチの C 面サファイアを用いた。サファイアを使用した理由は GaN 基板が無いためである。GaN の融点における窒素の蒸気圧は 1 万気圧以上になるため³⁾ バルク GaN の成長が困難であることがその理由である。Ga 源としてトリメチルガリウム (TMG)、窒素源として NH_3 を用いた。キャリアガスとして H_2 、サブフローガスには H_2 と N_2 の混合ガスを使用した。

2-2 アンドープ GaN の特性

まず最も基本的な評価としてアンドープ GaN の成長と評価を行った。サセプタ上にセットしたサファイア基板を H_2 雰囲気中で 1050°C、20 分間の熱クリーニングをした後、基板温度を 510°C まで降温し、GaN バッファ層を 25nm 成長した。次に基板温度を 1035°C まで升温し、GaN を 4 μ m 成長した。成長パ

ラメータを以下に示す。

サブフローガス: H_2 100/min, N_2 100/min

メインフローキャリアガス: H_2 20/min

NH_3 : 40/min

TMG: 27 $\mu\text{mol/min}$ (バッファ層)

54 $\mu\text{mol/min}$ (アンドープ GaN 層)

成長した GaN 膜の評価を、微分干渉金属顕微鏡（以下光学顕微鏡）による表面観察、二結晶 X 線ロックアップカーブ (XRC) の半値幅測定、ホール測定によるキャリア移動度およびキャリア濃度の決定によって行った。

光学顕微鏡による表面観察では、成長表面にはピット、クラックおよびヒロック (hillock) は無く、平滑な鏡面であった。また目視で無色透明であった。

XRC の半値幅は 4 分であった。

ホール測定の結果、伝導型は n 型でキャリア移動度は室温および 70K でそれぞれ 900 と 3000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、キャリア濃度は室温で $3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ であった。

これらの測定結果は従来の報告例⁴⁻⁷⁾と比較して、室温でのキャリア濃度、すなわち残留ドナー濃度が最も低く、キャリア移動度が最も高い値である。すなわち、本 MOCVD 装置は、(1) GaN 成長に適した構造である、(2) 低温成長 GaN バッファ層が GaN 成長に適している、(3) 成長パラメータ（温度条件、ガス条件）がうまく最適化されている、といえる。また室温におけるキャリア濃度が $3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ と低いことは、次に述べる伝導型制御が広いキャリア濃度範囲に渡り可能であることを意味する。

2-3 n 型 GaN

本節では、n 型ドーパントとして Si および $\text{Ge}^{8)}$ を GaN にドーピングして n 型 GaN の作成を行い、キャリア濃度制御が可能であることを示す。Si、Ge 源として H_2 希釈された SiH_4 (10ppm)、 GeH_4 (100ppm) を使用した。成長法は前節で述べた

方法と同様で、バックグラウンドのキャリア濃度は $4 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ である。

Si ドープ GaN については、 SiH_4 供給量を 10^{-10} から 10^{-8}mol/min まで変化させ、Ge ドープ GaN では GeH_4 供給量を 10^{-9} から 10^{-7}mol/min まで変化させた。

作成した試料の光学顕微鏡による成長面観察では、Si ドープ GaN の全試料に対してはピット、クラックは認められなかったが、Ge ドープ GaN では 10^{-7}mol/min の Ge 供給量に対して多数のピットが発生した。図 2-3 に (a) SiH_4 の供給量、(b) GeH_4 の供給量とキャリア濃度の関係を示す。

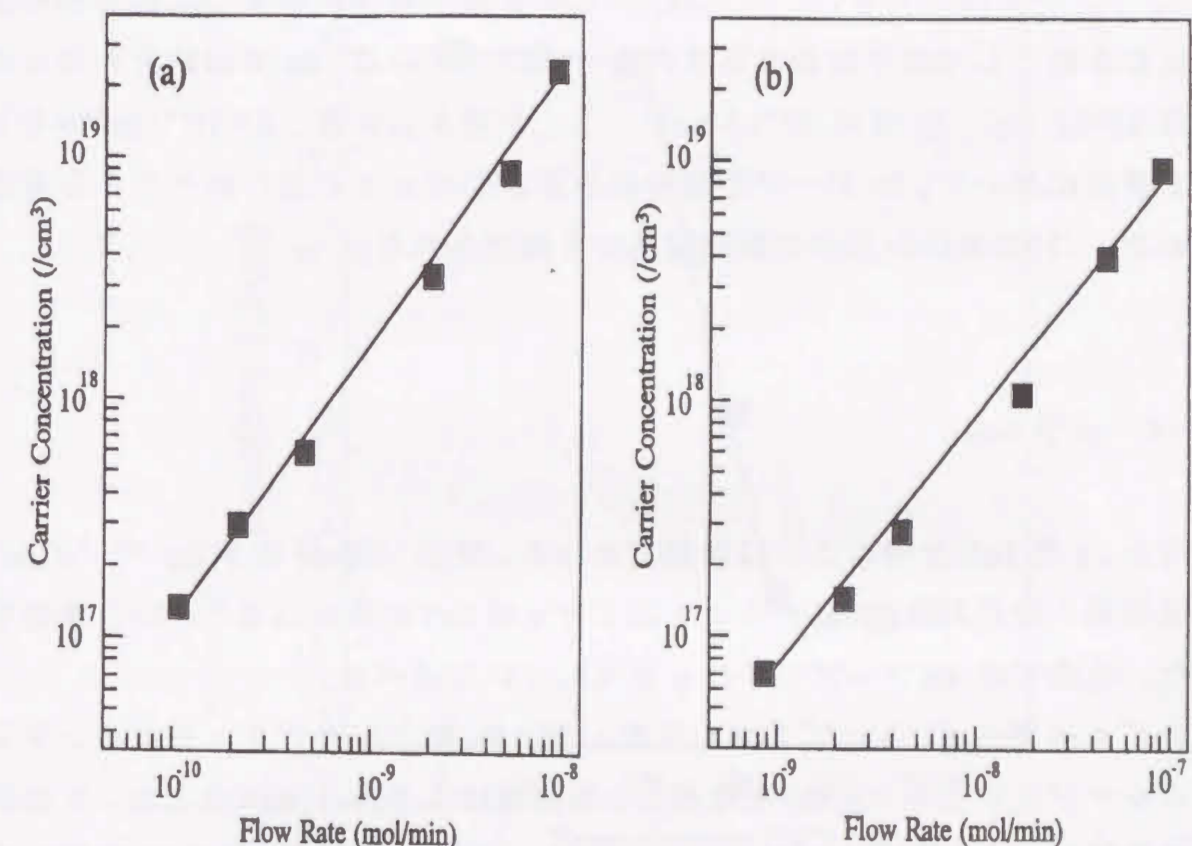


図 2-3 ドーパント供給量とキャリア濃度の関係

(a) SiH_4

(b) GeH_4

Si ドープ、Ge ドープ共にドーパント量増加によりキャリア濃度は直線的に高くなり、Si ドープでは $1 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ の範囲、Ge ドープでは $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ の範囲でリニアに制御できることが判った。

また同一キャリア濃度を得るためには、 GeH_4 の場合、約一桁多く供給する必要がある、ドーピング効率では SiH_4 の方が高いことが判明した。二次イオン質量分析 (SIMS) 法による不純物濃度測定、ホール測定によるキャリア濃度決定、の結果、不純物濃度とキャリア濃度は殆ど同じであった。すなわち Si 及び Ge は Ga サイトに入り (IV 属元素である Si と Ge は GaN に対して両性不純物である可能性を考慮)、かつ殆どがイオン化していると考えられる。Ge の方が Si より GaN への取り込み効率が低くなった原因として、(1) Ge の方が Si より原子半径が大きい、(2) GeH_4 が GaN 表面へ到達するまでに何らかの気相反応を起こし GaN 中に取り込まれにくくなっている (Ge-H の結合エネルギーは 290 kJ/mol 、Si-H は 393 kJ/mol)、ことが考えられる。 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ のキャリア濃度において、Ge ドープの場合のみ多数のピットが見られたことを考慮すると、(1) の理由の方が可能性が高いと推測される。

2-4 p 型 GaN

従来、p 型 GaN を得ることは困難であった。最近、Amano らが Mg ドープ GaN に低速電子線照射 (LEEBI) することにより p 型 GaN が得られる⁵⁾という報告をした。本節では Mg ドープ GaN の p 型化について述べる。

まず $4 \mu\text{m}$ 厚の Mg ドープ GaN を作成した。Mg 源としてビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp_2Mg) を使用し、供給量は $3.6 \mu\text{mol/min}$ とした。この試料の抵抗率は $4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。次に 5 kV の加速電圧で LEEBI 処理をすると抵抗率が $3 \Omega \cdot \text{cm}$ に下がった。 5 kV の加速電圧では、GaN への電子線の侵入深さは約 200 nm と見積もられている。⁵⁾ 実際、試料表面を段階的にエッチングして抵抗率を測定したところ、最表面は低抵抗化しているが、表面から 700 nm 以上の深部は低抵抗化していないことが確認された。このように LEEBI 処理により試料表面部のみが低抵抗化^{1,9)}することが確認された。(図 2-5

参照)

本研究では上記の結果を踏まえて、熱処理法¹⁰⁾によって Mg ドープ GaN 層全体を低抵抗な p 型とすることを検討した。前述と同様に作成した $4 \mu\text{m}$ の Mg ドープ GaN を N_2 雰囲気中で熱処理し、抵抗率の変化を調べた。熱処理条件は、温度が室温から 1000°C まで、熱処理時間は 20 分とした。結果を図 2-4 に示す。

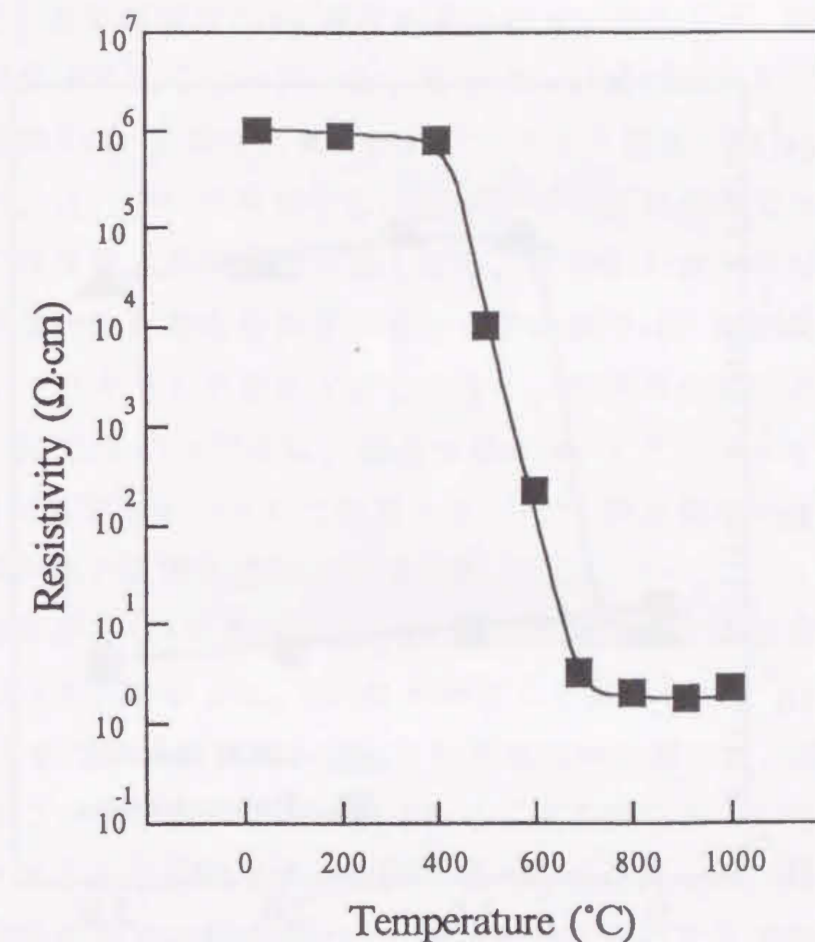


図 2-4 Mg ドープ GaN の抵抗率と熱処理温度の関係

未処理あるいは熱処理温度が 400°C までは抵抗率の変化が殆ど見られず $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であった。 400°C を越えると抵抗率が急激に小さくなり、 700°C 以上で数 $\Omega \cdot \text{cm}$ 程度に落ち着いた。

Mg ドープ GaN の全領域において熱処理による低抵抗化がなされているかを調べるため、試料表面を段階的にエッチングして抵抗率を測定した結果を図 2-5 に示す。試料は LEEBI 処理したもの (▲印) と 750°C 熱処理したもの (■印) である。

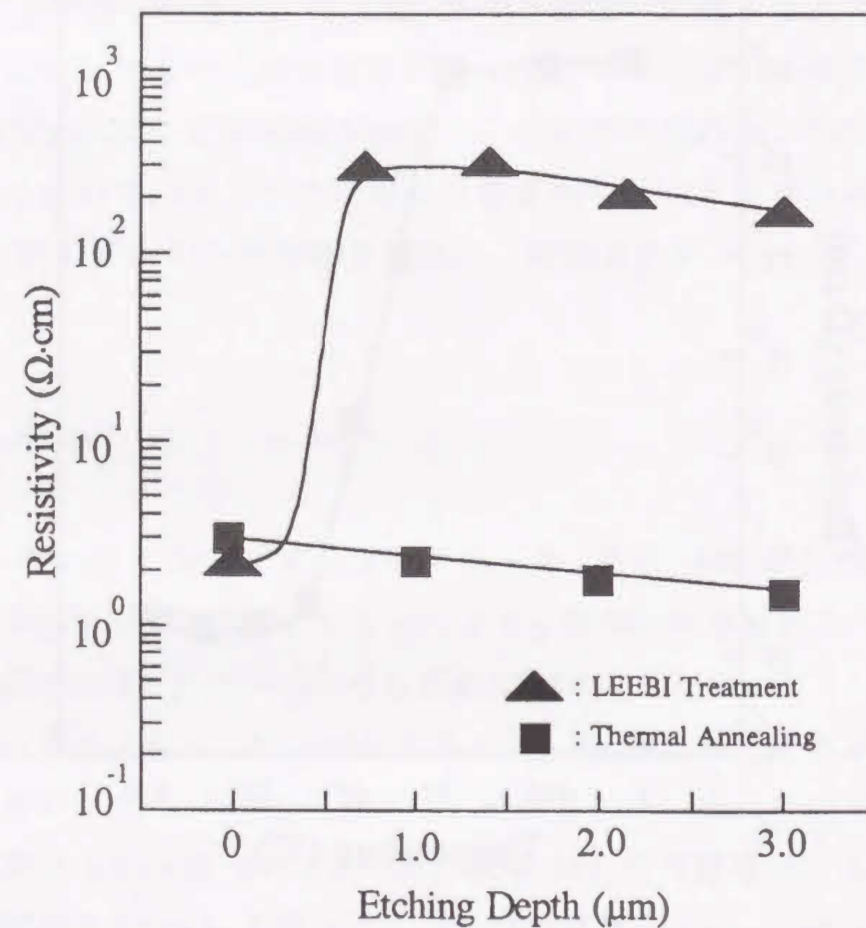


図 2-5 750°C で熱処理した Mg ドープ GaN と LEEBI 処理した Mg ドープ GaN の抵抗率とエッチング深さの関係

熱処理した試料では $3 \mu\text{m}$ までエッチングしたが抵抗率は、 $2 \sim 3 \Omega \cdot \text{cm}$ とほぼ一定の値であった。LEEBI 処理した試料では、 700nm 以上のエッチング深さで $100 \sim 300 \Omega \cdot \text{cm}$ と表面部のみ低抵抗であった。このように N_2 雰囲気中での熱処理により Mg ドープした GaN を表面部のみならず試料深部まで低抵抗化できることが判った。

図 2-5 において、エッチング深さが増すにつれて抵抗率が徐々に小さくなっている。この理由について考える。まず、Mg 濃度の膜厚方向のプロファイルは表面側の方が高い (次章の図 3-3 を参照)。これは Mg ドープ GaN の成長において良く知られている Mg の (反応室、配管などへの) メモリー効果と考えられる。表面側の方の Mg 濃度が高いにもかかわらず、図 2-5 では表面側の方の抵抗率が高くなっている。従って、1) 表面側のキャリア移動度が低い、2) 表面側の Mg の活性化率が低い (キャリア濃度が低い)、ということが考えられる。1) について考察する。Mg ドープ GaN の成長では、成長膜厚の増加とともに成長表面の平坦性が悪くなる。すなわち表面側の結晶性が悪い (結晶欠陥が多い) と考えられる。従って表面側では、結晶欠陥によるキャリアの散乱によりキャリア移動度が低くなり、抵抗率が高くなると考えることができる。2) では 1) と同様に、結晶欠陥が Mg アクセプタを補償することにより (結晶欠陥がドナーとして振舞うとして)、表面側のキャリア濃度が低くなり抵抗率が高いと考えることができる。

抵抗率の変化が、(1) 可逆的であるか、(2) 雰囲気ガスに依存するか、を調べるために以下の実験をした。LEEBI 処理により低抵抗化した GaN の、 NH_3 および N_2 雰囲気中で熱処理温度を変えた時の抵抗率を調べた。例えば GaAs では、Zn アクセプタが水素により補償されることが知られている。¹¹⁾ そのため水素を含むガスという意味で雰囲気ガスに NH_3 を使用した。結果を図 2-6 に示す。 N_2 雰囲気中での熱処理では、抵抗率は温度によらず数 $\Omega \cdot \text{cm}$ と変化が見られなかったが、 NH_3 雰囲気中で熱処理した試料では、 400°C を越えると急激に抵抗率が高くなり、 600°C 以上では約 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ で一定となった。

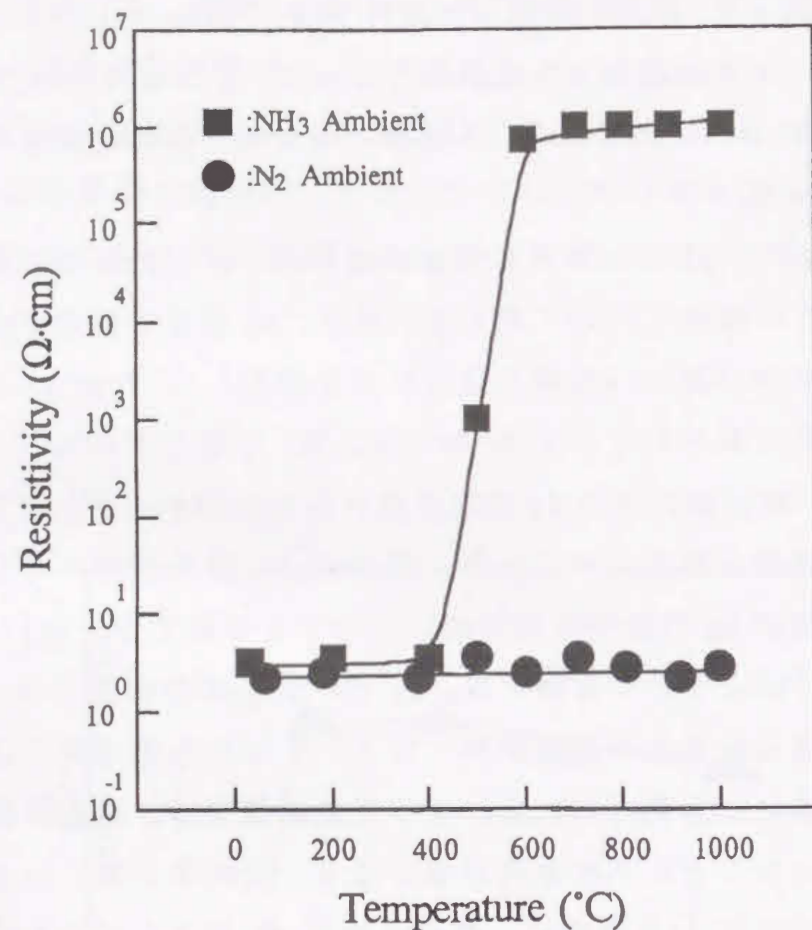


図 2-6 低抵抗化された GaN の NH₃ および N₂ 雰囲気中における熱処理温度と抵抗率の関係

以上の様に、①Mg ドープ GaN が N₂ 雰囲気中での熱処理により低抵抗化する境目の温度、また NH₃ 雰囲気中での熱処理により高抵抗化する境目の温度は 400°C であること、②低抵抗化した GaN が NH₃ 雰囲気中での熱処理により再び高抵抗化するが、N₂ 雰囲気中では低抵抗を維持すること、が判った。

①、②の結果から、Mg ドープ GaN が高抵抗になる理由として、原料ガスの NH₃ の H がアクセプタを補償しているというモデルが考えられる。すなわち、Mg ドープ GaN に取り込まれた原子状水素は Mg に電子を与え、水素及び Mg 原

子はクーロン力でペアを形成している。この状態が Mg ドープ GaN の高抵抗状態であり、N₂ 雰囲気中での熱処理により Mg-H の結合を熱エネルギーで切り、結晶中から H が抜けた状態が低抵抗状態であると考察される。また、高抵抗状態と低抵抗状態は可逆的な変化であることが判明した。

2-5 ホモ型 pn 接合 LED の作成と評価

2-3、2-4 節で GaN の伝導型制御が可能であることを示した。その方法により pn 接合を有する LED を試作する。成長層の構成はサファイア基板側から GaN バッファ層、n 型 GaN 層 (Si ドープ)、p 型 GaN 層 (Mg ドープ) の順に成長した。n 型 GaN 層はキャリア濃度が $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、厚みが 4 μm である。p 型 GaN 層は、キャリア濃度が $8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、厚みが 800nm である。成長後 LEEBI (5kV) 処理をした。LEEBI 処理では、試料表面部のみが低抵抗化するの

で厳密には p/p⁻/n の層構成である。LED の作成方法について述べる。p 層表面の一部を n 層が露出するまでエッチングし、露出した n 層に Al、p 層表面に Au を蒸着した。次に 0.6mm × 0.5mm のサイズに切断分離し、リードフレームに載せ砲弾型にモールドした。図 2-7 にチップ断面図¹²⁾を示す。

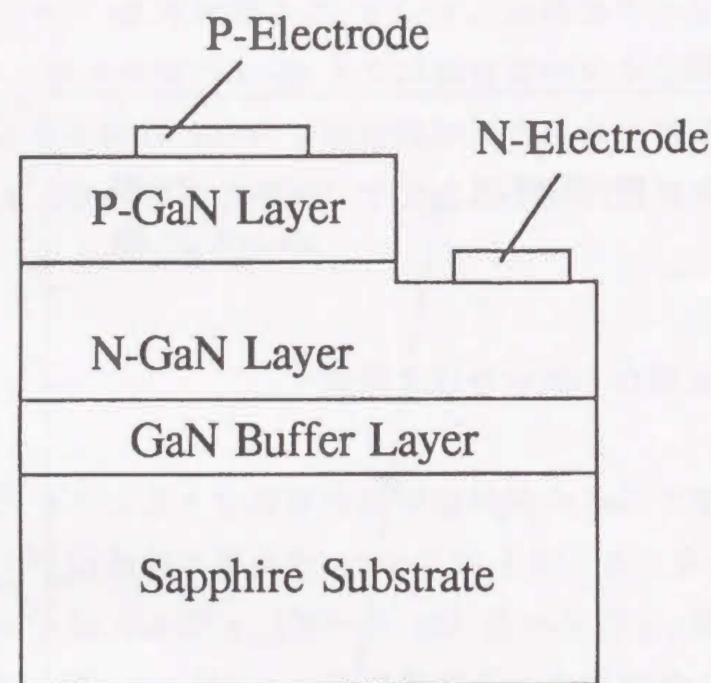


図 2-7 pn 接合 GaN・LED のチップ断面図

作成した LED の特性の測定は室温、直流にて行った。20mA の順方向電流 (I_f) における順方向電圧 (V_f) は 4V であった。10、30、50mA の I_f における発光スペクトルを図 2-8 に示す。10mA の I_f での発光ピーク波長は 430nm、スペクトル半値幅は 55nm であった。 I_f を 50mA まで増加させたとき 390nm 付近にシヨルダーが見られた。同様の現象が Amano ら¹³⁾により報告されているが、そのピーク位置は 370nm であり本結果とは異なる。(Amano らの報告では $I_f=30$ mA において 370nm に明らかなピークが見られる。) Amano らの実験では n-GaN 層はアンドープであるが、本研究では n-GaN 層は Si ドープでありキャリア濃度は $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ と比較的高濃度である。そのため n-GaN のバンドテイルにより Amano らの結果より長波長になったと考えられる。発光出力は 20mA の I_f において 42 μ W であった。外部量子効率 は 2mA の I_f で 0.18% であった。

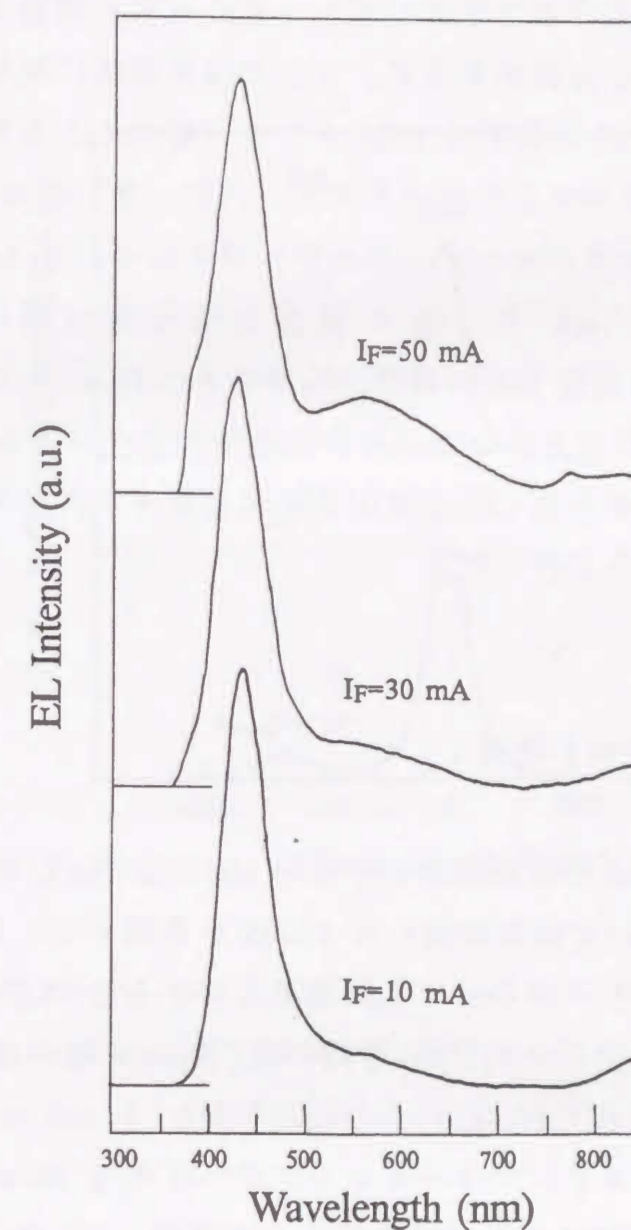


図 2-8 pn 接合 GaN・LED の発光スペクトル

2-6 DH 型 LED の設計と良質 InGaIn 結晶の必要性

一般的に実用レベルの LED としては 1mW 程度の発光出力が必要である。前

節で述べたホモ型 pn 接合 LED の発光出力は $42\mu\text{W}$ であり、実用レベルとはいえない。発光出力を上げる方法としてシングルヘテロ構造あるいはダブルヘテロ (DH) 構造を用いる方法があるが、ここでは原理的に発光効率を高くできる DH 構造を用いた LED の検討をする。クラッド層に GaN を用いることを前提に考えると、活性層は GaN よりバンドギャップが小さい層にする必要がある。GaN、AlN、InN のバンドギャップエネルギーがそれぞれ 3.4eV、6.2eV、1.9eV である。それゆえ GaN と InN の混晶を活性層に用いることにより GaN/InGaN/GaN の DH 構造 LED が有望であることが判る。しかし InGaN の研究報告の数は少なく、報告された InGaN の結晶性も不十分であった¹⁴⁻¹⁶⁾。InGaN 結晶を作成することが青色 LED の高出力化に必要不可欠であると考え、そのための研究を次のように行った。

2-7 InGaN 結晶成長と評価

InGaN の成長は、GaN の成長温度より低い 830°C と 780°C で行った。これは、InGaN の成長中において成長表面から InGaN が昇華することを防ぐためである。成長はまずアンドープ GaN を $2\mu\text{m}$ 成長してからその上に成長した。¹⁷⁾ In 源にはトリメチルインジウム (TMI) を用いた。InGaN 層の成長条件は、 NH_3 、TMI、TMG 供給量をそれぞれ 40/min、 $24\mu\text{mol}/\text{min}$ 、 $2\mu\text{mol}/\text{min}$ 、サブフロー流量は N_2 を 200/min、メインフローキャリアガスは N_2 を 20/min とした。

成長した InGaN の評価は光学顕微鏡による観察、XRC 法、フォトルミネッセンス (PL) 法により行った。

光学顕微鏡による観察では InGaN 表面は平滑な鏡面であった。目視では 830°C で成長した試料は無色透明、 780°C で成長した試料は薄い黄色を帯びていた。XRC 測定の結果を図 2-9 に示す。 830°C で成長した試料は In モル分率が 0.14、 780°C で成長した試料は In モル分率が 0.24 であった。InN がより昇華しやすい高温での成長において In モル分率が低くなる結果になった。InGaN からの回折ピークの半値幅は 830°C 成長および 780°C 成長試料に対しそれぞれ 8 分、9 分であった。

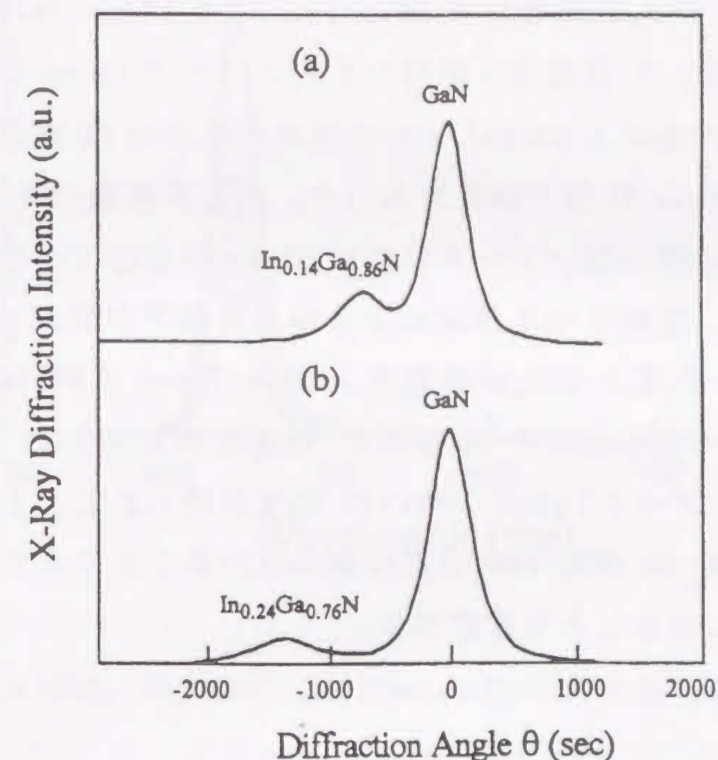


図 2-9 GaN 上に成長した InGaN の XRC

(a) 830°C

(b) 780°C

PL による評価では、 830°C 成長および 780°C 成長試料に対しそれぞれのピーク波長は 400nm、438nm であった。In モル分率が高い 780°C 成長試料では、PL のピーク強度が 830°C 成長試料の 1/3 程度であった。In モル分率が高くなると PL のピーク強度が弱くなる (結晶性が悪くなる) 理由は、In モル分率が高い InGaN は In モル分率が低い InGaN より成長温度が低いためであると考えられる。成長温度が低い場合、成長表面の原子のマイグレーションが少なくなり In、Ga 及び N が正規原子位置に収まる率が低くなると推測される。

一般的に、PL 強度と EL 強度は強い相関があるため、発光効率が高い LED を得るためには PL 強度が強い必要がある。そこで、InGaN の PL 強度を強くするために Si ドープ InGaN の成長を行った。成長条件は 830℃ で成長した InGaN と同様で、SiH₄ 供給量を 0.22nmol/min、1.50nmol/min、4.46nmol/min と変えて実験した。PL 強度は 3 試料ともアンドープ InGaN より一桁以上強くなり、¹⁸⁾SiH₄ 供給量が 1.50nmol/min の試料が最大の PL 強度を示し、アンドープ InGaN のその 36 倍の強度であった。SiH₄ 供給量が 4.46nmol/min の試料ではバンド端近傍の鋭いピーク以外に 550nm 付近を中心とするブロードなピークが現れた。過剰な SiH₄ 供給による結晶性低下が原因と考えられる。Mg ドープ GaN の PL 強度と SiH₄ 供給量が 1.50nmol/min の試料の PL 強度では、Si ドープ InGaN の方がおよそ 20 倍の PL 強度を示した。

このように Si ドープ InGaN で強い PL 強度が得られることが判った。このことは、この層を DH 構造 LED の活性層に用いることにより発光出力の高い LED が作成可能になることを意味する。

2-8 DH 型 LED の試作と評価 I (InGaN:Si)

強い PL 強度が得られる Si ドープ InGaN を活性層として n-GaN/n-InGaN/p-GaN 構成で DH 型 LED¹⁹⁾ を作成した。n-GaN および p-GaN の厚みはそれぞれ 4μm、800nm とした。n-InGaN の成長温度は 800℃、SiH₄ 流量は 1nmol/min とし、厚みは 20nm とした。In モル分率は 0.2 である。InGaN 層成長のその他のパラメータは前節で述べた値と同じとした。Mg ドープ GaN の低抵抗化は LEEBI で行った。LED ランプの作成方法は 2-5 節で述べた方法と同様である。

特性の測定は室温、直流にて行った。作成した DH 型 LED の発光出力と外部量子効率²⁰⁾は 20mA の I_f でそれぞれ 125μW、0.22% であった。発光ピーク波長およびスペクトル半値幅はそれぞれ 20mA の I_f で 440nm、28nm であった。

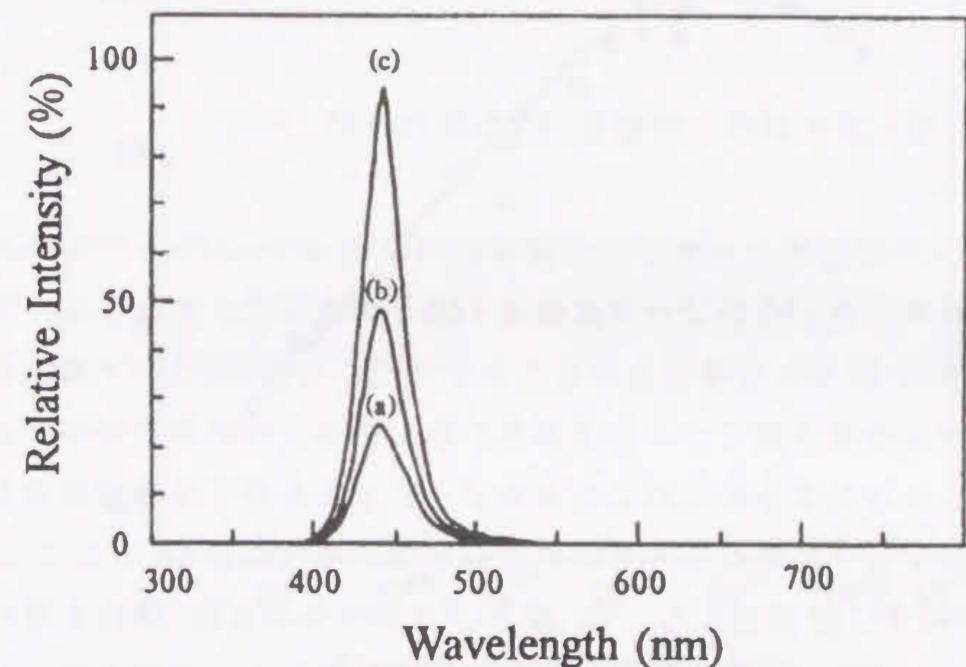


図 2-10 (a)5mA, (b)10mA, (c)20mA の I_f における発光スペクトル

図 2-10 に示した発光スペクトルからわかるように、I_f を 5mA から 20mA まで変化させた時のスペクトルの変化は殆ど見られなかった。V_f は 20mA の I_f において 19V と高い値であった。2-5 節のホモ型 pn 接合 LED では、同じ I_f において 4V と低い値であったのに対しこれはかなり高い。この原因としては p-GaN 層のキャリア濃度が低く良好なオーミックコンタクトが形成されなかったことが考えられる。p-GaN 層のキャリア濃度が低くなった理由は、p-GaN 層の下地である InGaN 層の結晶性が悪いためであると考えられる。2-7 節で述べたように InGaN は In モル分率が高くなるにつれその結晶性が悪くなる傾向がある。すなわち結晶性の悪い InGaN 層上に p-GaN を成長したため p-GaN 層に結晶欠陥が導入されこれによりアクセプタの補償が起きキャリア濃度が低くなったと考えられる。

以上のようにホモ型 LED では 42μW であった発光出力を Si ドープ InGaN を

用いた DH 型 LED を作成することによって 125 μ W まで上げることができた。

2-9 DH 型 LED の試作と評価 II (InGaN:Zn, Si)

青色 LED の理想的な発光ピーク波長はおよそ 450~470nm であるが、前節において試作した LED のピーク波長は 440nm であった。波長を長くするためには InGaN の In モル分率を上げることで可能になるが、2-7 節で述べたように In モル分率を高くすると結晶性の悪化を招くので発光効率が低下してしまう。In モル分率を低く抑えたままピーク波長を長くする方法として深い準位を形成する不純物をドーピングする方法が考えられる。そこで Zn ドープ InGaN²⁰⁾ の試作、評価をした。Zn 源としてジエチル亜鉛 (DEZ) を用いた。In モル分率は 0.23 とした。このモル分率では、アンドープまたは Si ドープ InGaN の場合、PL のピーク波長はおよそ 430nm であったが、Zn ドープの場合、発光ピーク波長は 520nm であった。次に InGaN への Zn、Si 同時ドーピングの実験を行った。Zn、Si の供給量を変えてキャリア濃度と PL 強度の関係を調べた。図 2-11 に結果を示す。

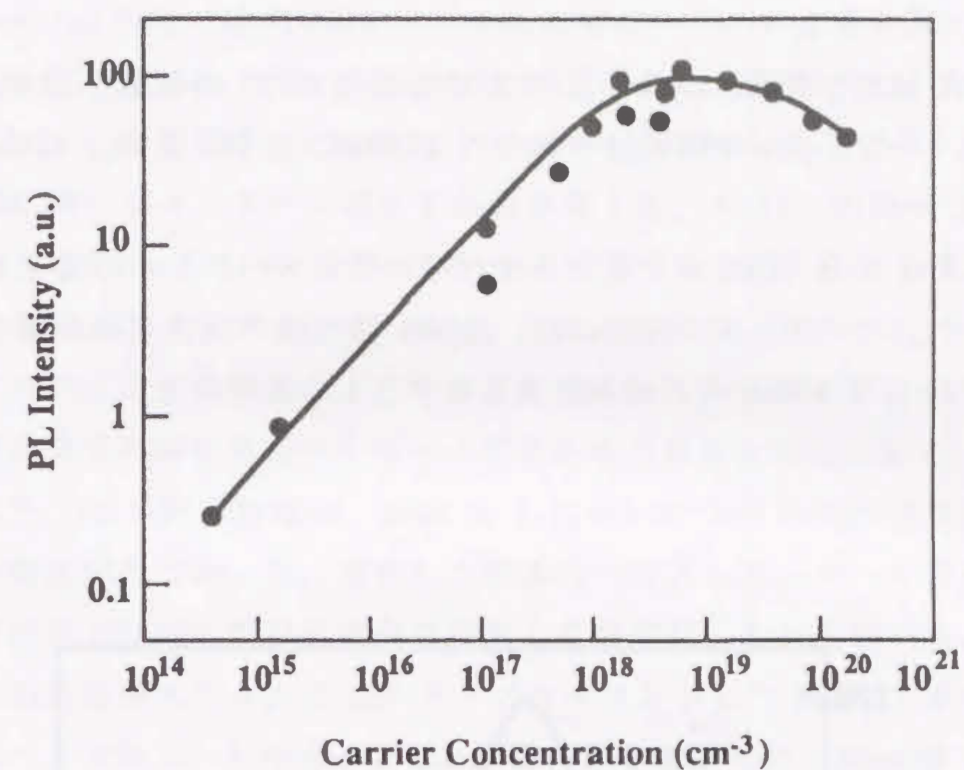


図 2-11 InGaN:Zn, Si のキャリア濃度と PL 強度

キャリア濃度が $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ において PL 強度が最大となることが判った。この理由は、(1) 発光再結合寿命はキャリア濃度の逆数であるので、InGaN 層のキャリア濃度が高いほど PL 強度が高くなる、(2) $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ のキャリア濃度では、キャリア濃度を高くするために過剰の Si をドーピングして InGaN の結晶性が悪化して PL 強度が低下した、ためと考えられる。このように InGaN への Zn ドープにより In モル分率を上げること無く長波長化でき、Zn、Si の同時ドーピングにより発光強度の最適化が可能であることがわかった。Zn、Si 同時ドーピングした InGaN を活性層にした DH 型 LED^{20, 21)} の試作をした。層構成は GaN バッファ、n-GaN、n-Al_{0.15}Ga_{0.85}N、n-In_{0.06}Ga_{0.94}N、p-Al_{0.15}Ga_{0.85}N、p-GaN とした。クラッド層を AlGaIn にした理由は、活性層の In モル分率が低いため DH 接合のバンドオフセットを十分に取るためである。チップ作成、ランプ作成は 2-5 節で述べた方法と同様である。p 層の低抵抗化は 700°C、N₂ 雰囲気で

の熱処理で行った。

試作した LED の室温、20mA の I_f における発光出力、外部量子効率、 V_f 、ピーク波長、スペクトル半値幅はそれぞれ 1500 μ W、2.7%、3.6V、450nm、70nm であった。

I_f を 0.5mA から 20mA まで変化させた時の発光スペクトルの変化を図 2-12 に示す。スペクトルの測定には、InGaN 活性層の成長条件が異なる試料で、20mA の I_f で 500nm のピーク波長を有するものを用いた。

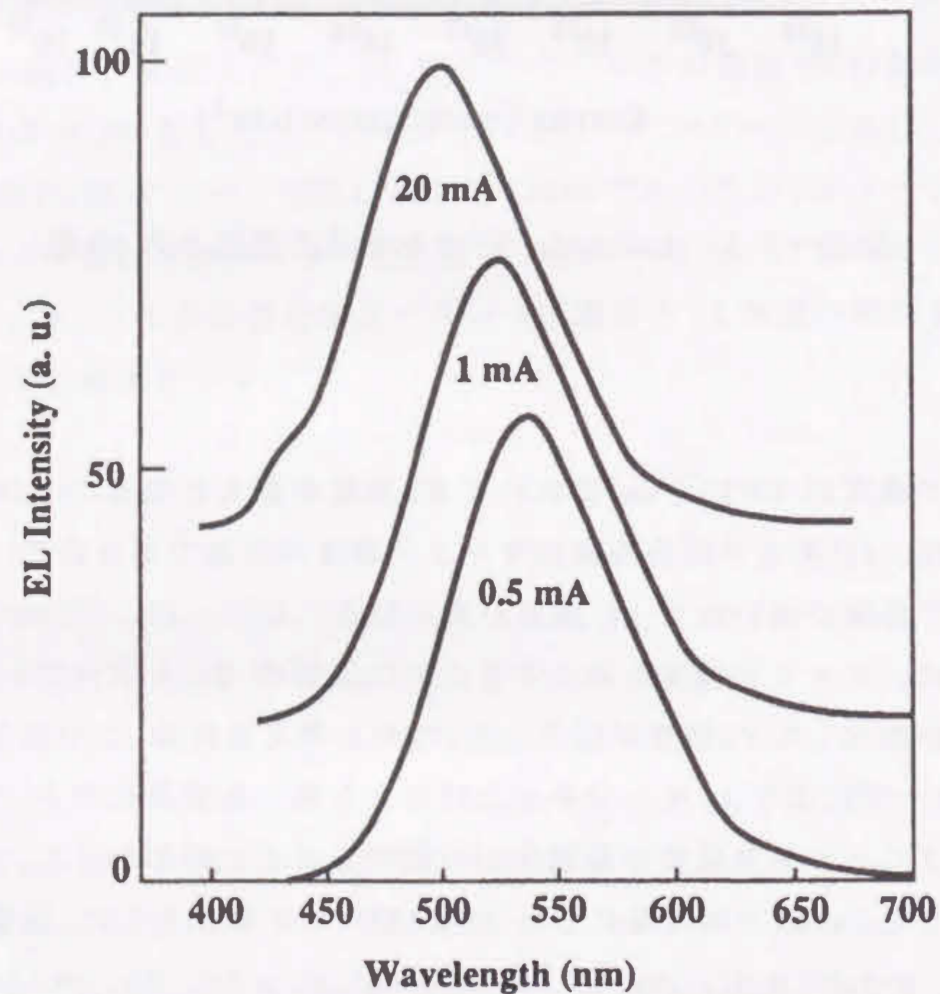


図 2-12 I_f を 0.5mA から 20mA まで変化させた時の発光スペクトルの変化

I_f が 0.5mA、1mA の時には 520nm から 530nm に主ピークのみが見られるが、20mA の I_f においては 425nm 付近にショルダーが見られた。図中には示されていないが、さらに I_f を増加させた時にはショルダーから明らかなピークになった。 I_f の増加に伴いショルダーが現れる原因を考える。本 LED の発光は、InGaN 層にドーピングした Zn と Si のドナーアクセプターペア (DAP) による発光、あるいは自由電子とアクセプタによる発光、と考えられる。従って I_f の増加によって中性アクセプタが枯渇し (アクセプタ不純物の多くがイオン化し)、バンド間近傍の発光の割合が大きくなっていくためであると考えられる。

試作した LED の寿命特性は、20mA の I_f において 300 時間の通電後に初期の 98% の発光出力であった。劣化した原因の一つとして、モールド材料のエポキシ樹脂が LED 光の短波長成分を吸収して光劣化した可能性が考えられる。比較のために金属ステム上に LED チップをマウントした LED (エポキシ樹脂によるモールド無し) を作成し、その寿命特性を測定した。20mA の I_f における 300 時間の通電後では発光出力の低下は全く見られなかった。この結果から発光出力低下の原因は、エポキシ樹脂の劣化による影響である可能性が高い。これを確認するために InGaN 活性層の Zn ドーピング量を変えた LED を作成し、意図的に発光スペクトルのショルダー (バンド間発光) 強度が異なる LED を作成した。これらの LED の寿命を 40mA の I_f で測定した。40mA で測定した理由はショルダーがより強く出るためである。結果を図 2-13 に示す。

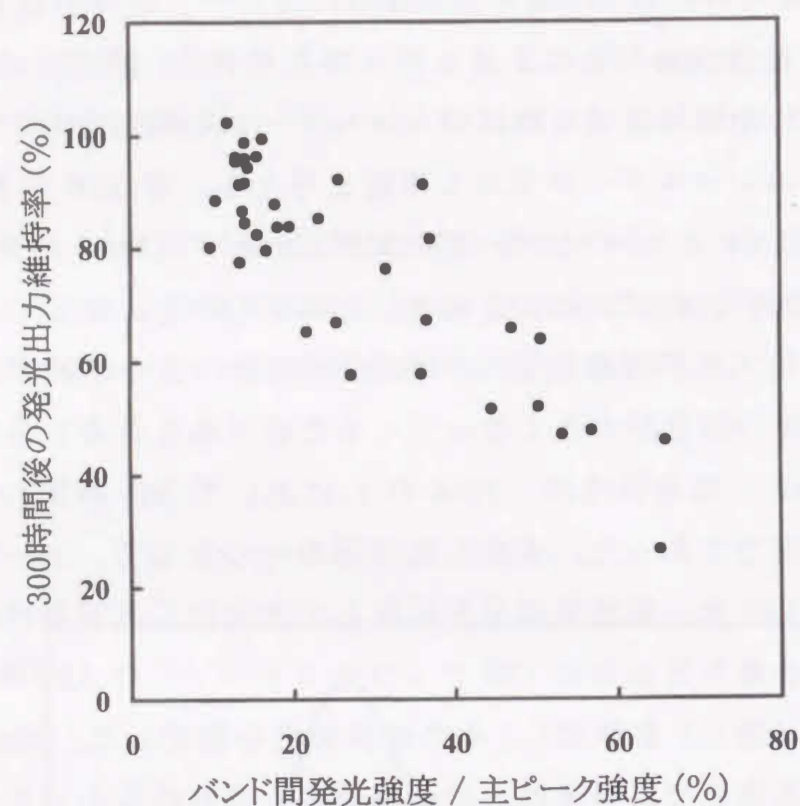


図 2 - 1 3 バンド間発光強度と LED 寿命の関係

横軸は主ピーク強度に対するバンド間発光強度である。図に示される様にバンド間発光が多く出ている LED ほど通電 300 時間後の発光出力維持率が低くなっている。通電後、LED チップ上のエポキシ樹脂は発光出力の低下が激しい LED ほど濃く変色（透明→褐色）した。これらの LED で 20mA の I_f における発光出力と 40mA で通電した時の寿命特性を図 2 - 1 4 に示す。同図から 20mA における発光出力と 40mA における通電 300 時間後の発光出力維持率には相関が見られなかった。このことは、 $I_f=20\text{mA}$ の発光出力の値で寿命を予測することは出来ないということ、寿命はバンド間発光の強度に強く依存するということ、を意味する。

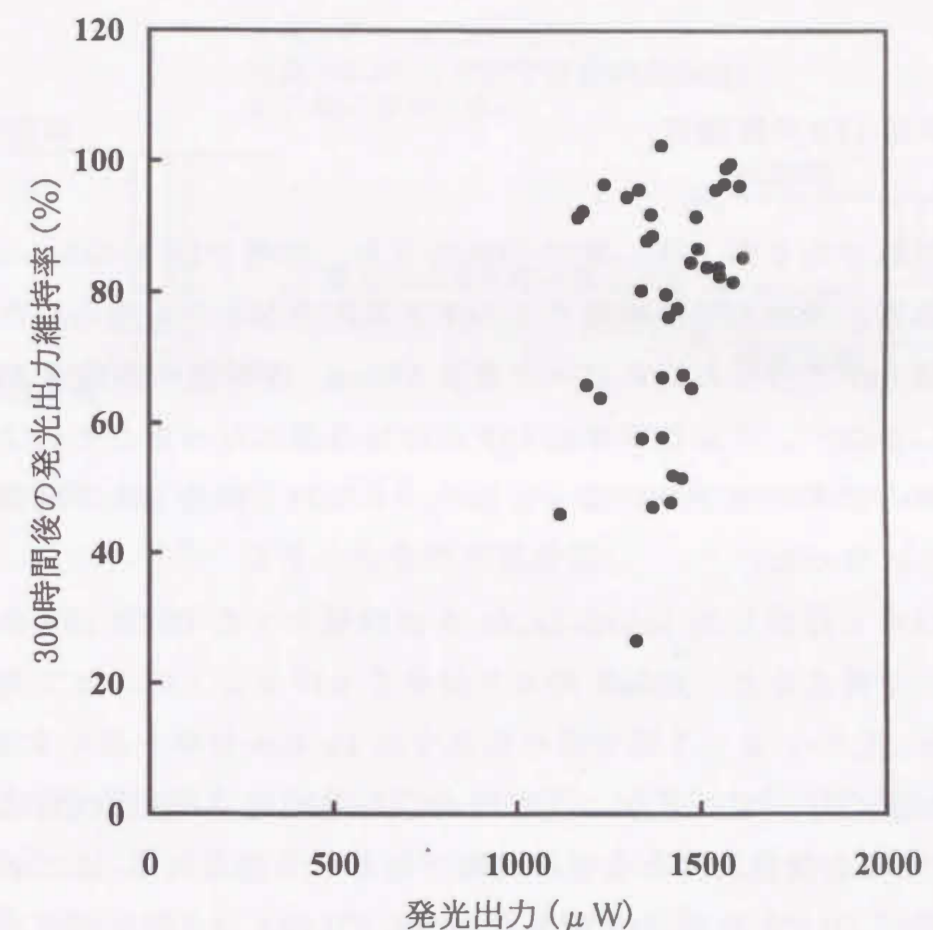


図 2 - 1 4 発光出力 ($I_f=20\text{mA}$) と寿命 ($I_f=40\text{mA}$) の関係

これらの結果から、(1) LED の劣化は LED チップの劣化よりも短波長成分吸収によるエポキシ樹脂の劣化の方が支配的である、(2) 大電流領域ではイオン化していないアクセプター (Zn) の枯渇によりバンド間発光が多く出るため LED 寿命が悪くなる、ことが分かった。

このように Zn、Si 同時ドーピングした InGa_N を活性層にした DH 型 LED は発光出力、スペクトル、 V_f 等の特性が実用的レベルの青色 LED となることが確認できた。また発光ピークにショルダーが現れるような大電流通電の場合、発光出力が低下する原因はエポキシ樹脂の光吸収による劣化であることが分か

った。

2-10 DH 型 LED の問題点

光の三原色である赤、緑、青の LED のうち、赤色では AlGaAs による高効率 LED がある。青色 LED は前節で 1.5mW と高出力なものが得られた。しかし緑色 LED は GaP でつくられたピーク波長 555nm、外部量子効率 0.1% と効率の低いものしかない。²²⁾ 高効率青色 LED が作成可能になったことにより相対的に緑色 LED の効率の悪さが目立ってきた。すなわち緑色 LED の高効率化が望まれるようになった。

前節において作成した InGa_N:Zn, Si を活性層とする DH 型 LED の長波長化（緑色化）を考えると、InGa_N のモル分率を上げることによって長波長化は可能である。しかし 2-7 節で述べたように In モル分率を高くすると InGa_N の結晶性が悪くなってしまう。したがって InGa_N:Zn, Si を活性層に用いる方法では、高効率な緑色 LED の実現は困難であると予想される。また本 LED は、活性層にドーパした Zn による発光を利用している。Zn が形成する準位は価電子帯上端を基準に禁制帯内へ広がりをもっている。従って、バンドギャップエネルギーを小さくしたときには、発光スペクトルの波長的な広がりが大きくなる（エネルギー的な広がりと同じ）。これを図 2-15 に示す。

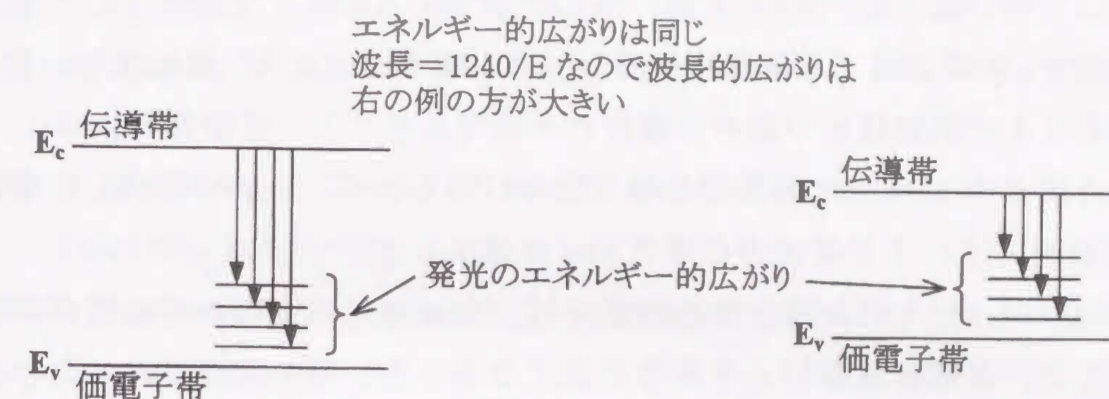


図 2-15 バンドギャップを小さくした時に発光スペクトルの半値幅が広くなることを示す概念図

すなわち In モル分率を大きくしてバンドギャップを小さくすると青色 LED の場合よりさらに広いスペクトル幅になってしまう欠点がある。

主な応用である LED ディスプレイでは、LED の点灯方式としてダイナミック点灯方式を用いる場合が多い。²³⁾ ダイナミック点灯方式とは $n \times n$ のマトリックス状に配置された LED を 1 列ごとに順次点灯する方式である。この方法では、任意の LED は $1/n$ のデューティで通電されるため、輝度を高くする目的で LED の駆動電流は 50mA から 100mA 程度とすることが多い。前節で述べたように InGa_N:Zn, Si を活性層とする DH 型青色 LED では大電流を流すことで短波長成分（バンド間発光）の強度が強くなり、その結果寿命が短くなるという欠点がある。

これらのような理由により InGa_N:Zn, Si を活性層とする DH 型 LED による高効率緑色 LED の実現の見通しは暗く、また LED ディスプレイへの応用を考えると大電流領域での青色 LED の寿命も問題となる。これらを解決するため新たな活性層の構造を次章以降で検討した。

2-1 1 結言

本章で、本研究により結晶性の良い GaN が得られたこと、低抵抗な p 型 GaN を得るために熱処理法が極めて優れた方法であること、を示した。

ホモ接合の LED では実用的な発光出力が得られず、InGa_N:Zn, Si を用いた DH 接合型 LED により高出力な青色 LED が実現した。

InGa_N:Zn, Si を活性層とする方法では、長波長化の実現の可能性が非常に低いこと、大電流駆動により寿命が短くなること、等の問題が有ることを指摘した。

参考文献

- 1) S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991) L1708
- 2) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: J. Appl. Phys. 71(1992) 5543
- 3) S. Porowski: J. Mater. Sci. B44(1997) 407
- 4) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: Appl. Phys. Lett. 48(1986) 353
- 5) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 28(1989) L2112
- 6) H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu and N. Koide: Thin Solid Films 163(1988) 415
- 7) I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki: J. Cryst. Growth 98(1989) 209
- 8) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992) 2883
- 9) S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992) 1258
- 10) S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa: Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992) L139
- 11) N. M. Johnson, R. D. Burnham, R. A. Street and R. L. Thornton: Phys. Rev.

B33(1986) 1102

- 12) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991) L1998
- 13) H. Amano, M. Kito, H. Hiramatsu and I. Akasaki: Inst. Phys. Conf. Ser. 106(1989) 725
- 14) T. Matsuoka, H. Tanaka, T. Sasaki and A. Katsui: Inst. Phys. Conf. Ser. 106(1989) 141
- 15) T. Nagatomo, T. Kuboyama, H. Minamino and O. Omoto: Jpn. J. Appl. Phys. 28(1989) L1334
- 16) N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki and A. Katsui: Appl. Phys. Lett. 59(1991) 2251
- 17) S. Nakamura and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1457
- 18) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Jpn. J. Appl. Phys. 32(1993) L16
- 19) S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. 32(1993) L8
- 20) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: J. Appl. Phys. 76(1994) 8189
- 21) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Appl. Phys. Lett. 64(1994) 1687
- 22) M. G. Craford: Circuits and Devices, September(1992) 24
- 23) 川瀬 茂; ディスプレイ Vol. 2, No. 6(1996) 48

第3章 単一量子井戸(SQW)活性層を有する LED

3-0 緒言

本章では、第2章の終わりで述べた InGa_{0.45}N_{0.55}Si を活性層とする LED の問題点を解決するために、別の構造の活性層を検討する。前章では、InGa_{0.45}N_{0.55}Si の結晶性は In モル分率が高くなるに連れ悪化することを示した。InN の a 軸方向の格子定数は GaN のそれを基準とすると+11%の不整合となる。例えば In_{0.2}Ga_{0.8}N においては、ベガード則により $a_{\text{InGa}}/a_{\text{GaN}}$ は+2%の格子不整合となり、この様に比較的 In モル分率の低い混晶においても格子不整合は大きい。

格子不整合系のエピタキシャル成長においては、成長層は格子が歪んだ状態になり下地層の格子に連続的につながって成長（コヒーレント成長）できる。しかし、このような成長はどこまでも続くわけではない。蓄積された応力がある限界を超える膜厚（臨界膜厚）になるとミスフィット転位を生成して応力が緩和される。従って、格子不整合が存在するヘテロ接合においては、ミスフィット転位を発生させないための方法として、膜厚を臨界膜厚以下に抑える手法がある。3-1 節では活性層の膜厚を 2.5~3nm と極薄膜化した SQW 活性層を有する LED の作成について述べる。3-2 節では酸素不純物が LED の発光出力に与える影響について述べる。3-3 節では SQW 活性層を有する LED の特性の評価をする。青色 LED の特性が前章で述べたものより飛躍的に改善されること、高出力な緑色 LED が得られること、を示す。色相の評価では、特に得られた緑色 LED の色相が従来の緑色 LED のそれより極めて優れていることを示す。

3-1 SQW 活性層を有する LED の作成（青及び緑）

LED の発光特性を改良するため InGa_{0.45}N_{0.55}Si-SQW 活性層を用いた LED^{1,2)}を作成した。図3-1に緑色 SQW・LED の(a)チップ断面図¹⁾、(b)各層のバンドダイア

グラムを示す。層構成はサファイア基板側から順に GaN バッファ層(30nm)、n-GaN:Si(4μm)、アンドープ In_{0.45}Ga_{0.55}N(3nm)、p-Al_{0.2}Ga_{0.8}N:Mg(100nm)、p-GaN:Mg(500nm)である。青色 LED の場合、InGa_{0.45}N_{0.55}Si の厚みとモル分率はそれぞれ 2.5nm、0.2 である。チップ作成では n 電極材料に Ti/Al、p 電極材料に Ni/Au を用い、チップサイズは 0.35mm×0.35mm とした。

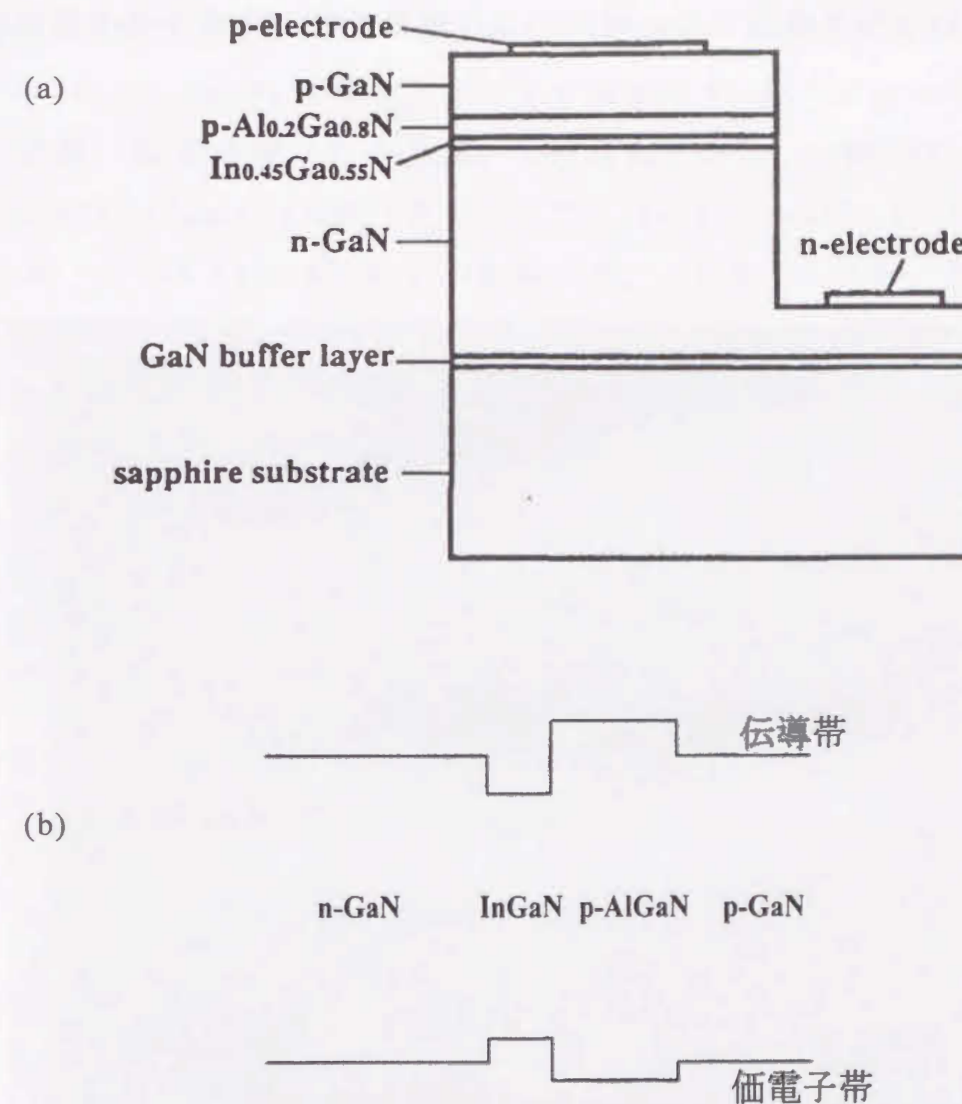


図3-1 緑色 SQW・LED の (a) チップ断面図
(b) バンドダイアグラム

一般的に MOCVD 法では成長時の圧力を減圧とすることが多い。その理由の一つとして、原料ガスの流速が速くなり成長層の切り替え時におけるガス置換が素早く行われるためである。本研究では成長法として MOCVD を用い、成長圧力は 1 気圧とした。SQW 構造のように極薄膜を作成する場合、成長時における供給ガスの切り替えが高速に行われないと成長層界面が急峻に形成されない。また成長中に合金化してしまい意図した構造が作成されない可能性が有る。これらを確認するために、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察により SQW 構造が作成されているかを確認した。図 3-2 に緑色 SQW・LED の InGaN 層近傍の TEM 写真を示す。

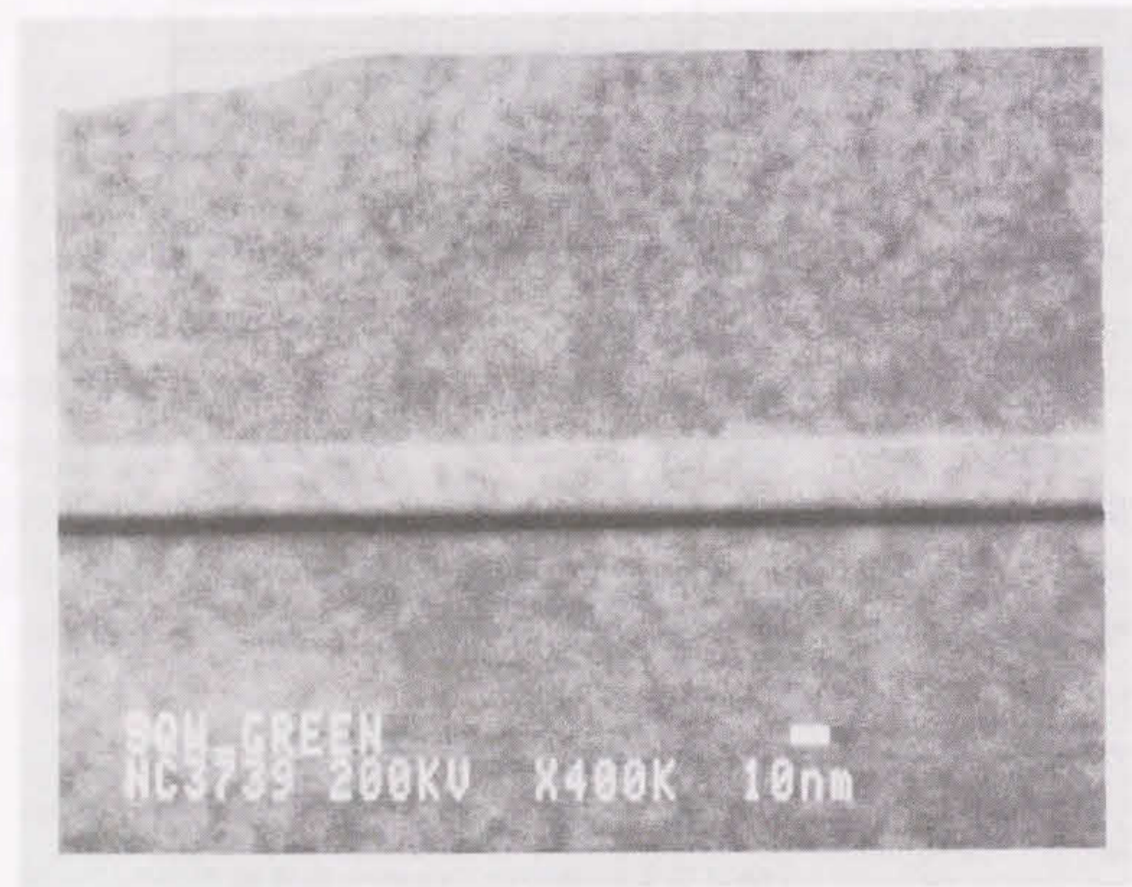


図 3-2 緑色 SQW・LED の InGaN 層近傍の TEM 写真

TEM 観察に用いた試料は、InGaN 層及び AlGaN 層の厚みが 4nm、25nm のものである。図 3-2 中において、中央下よりに見られる黒い部分が InGaN 層である。その上にある薄い白色部が AlGaN 層である。このように各層の界面が急峻に形成されていることが確認された。

次に SIMS 法により In、Al、Mg、Si の濃度プロファイルを測定した。これは、n 型及び p 型不純物としてドーピングされている Si、Mg が所望の層以外への拡散が生じていないか、InGaN や AlGaN が他の層と合金化していないかを調べるためである。図 3-3 に青色 SQW・LED の p-GaN 表面から 1 μ m の深さまでの In、Al、Mg、Si の濃度プロファイルを示す。図中において In が赤線、Al が紫線、Mg が緑線、Si が黒線、で示されている。SIMS 分析に用いた試料は n-GaN:Si (3 μ m)、n-GaN (アンドープ、100nm)、InGaN (2.5nm)、AlGaN:Mg (25nm)、p-GaN (100nm) のものを用いた。n-GaN (アンドープ、1 μ m) は電流拡散層で、これについては第 7 章で述べる。図 3-3 において、In と Al の検出された部分の表面からの深さは予測される位置と一致している。これにより成長時において合金化は生じていないことが確認された。Mg と Si の検出された部分の表面からの位置についても予測される位置と一致している。これは Mg、Si が成長時の熱で拡散していないことを示している。(Mg について若干 InGaN 層へ拡散している様に見ることもできる。SIMS の深さ方向の精度はエッチング時の穴の形状に依存するため、Mg の拡散が生じているかどうかを厳密には確認できなかった。)

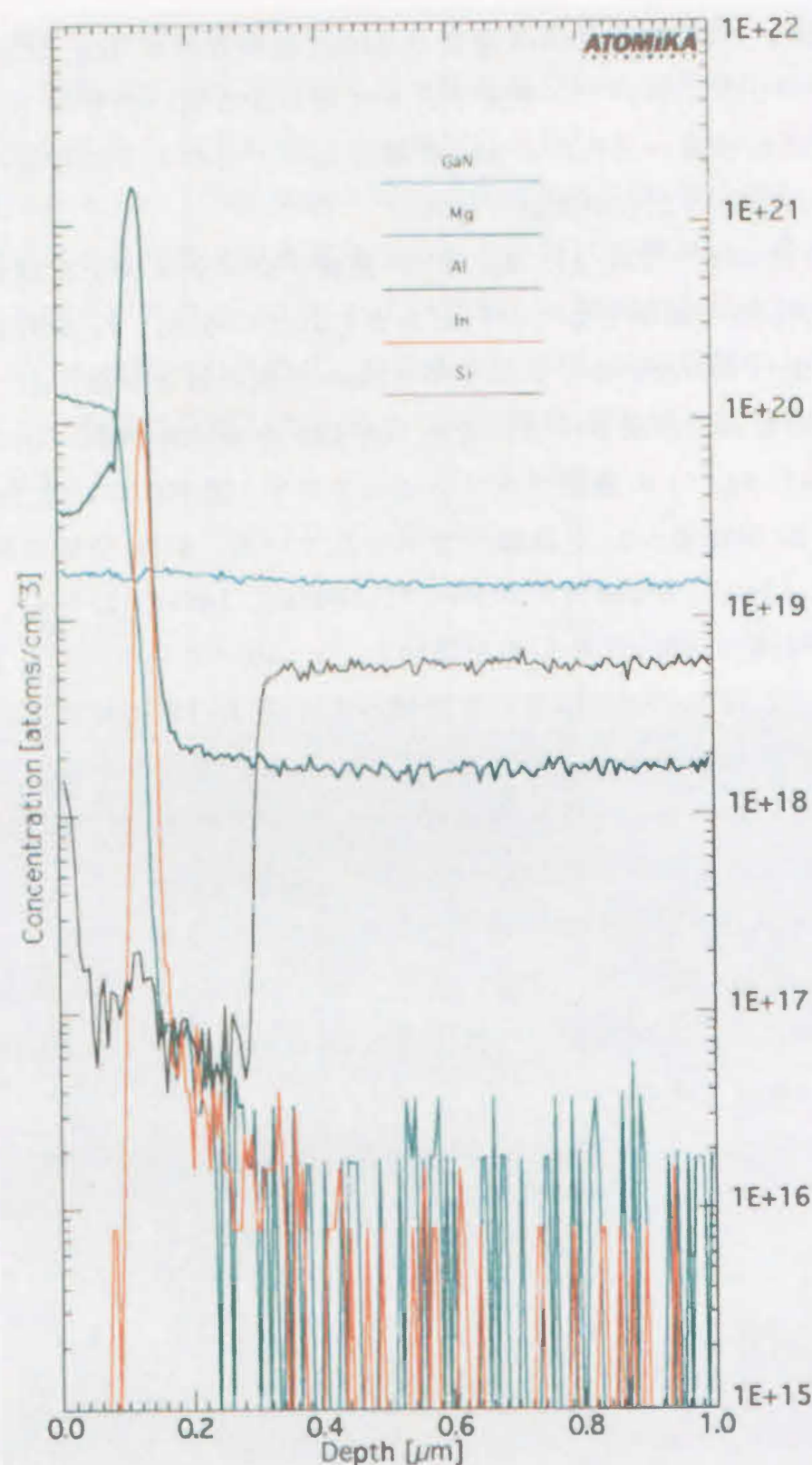


図 3-3 青色 SQW・LED の p-GaN 表面から 1μm の深さまでの In、Al、Mg、Si の濃度プロファイル

3-2 SQW 構造 LED の特性評価

特性の評価は室温、直流で行った。結果を表 3-1 にまとめる。

発光出力はピーク波長 450nm (青色) で 5mW であり、InGa_N:Zn, Si を活性層とする DH 型 LED の 1.5mW を大きく上回る。またピーク波長 520nm (緑色) では 3mW となり、GaP 材料の LED における 40μW に比べ 75 倍の出力が得られた。

表 3-1 SQW・LED の特性

発光ピーク波長	スペクトル半値幅	発光出力	外部量子効率
450nm	20nm	5mW	9.1%
520nm	30nm	3mW	6.3%

スペクトル半値幅はそれぞれ 20nm、30nm であった。この SQW 活性層を有する LED では、活性層にアンドープ InGa_N を用いた。スペクトル半値幅が 70nm (ピーク波長 450nm) の InGa_N:Zn, Si の場合と比べよりシャープなスペクトルが得られた。

色相の評価を XYZ 表色系 (CIE1931 表色系) で行った。XYZ 表色系において色の 3 刺激値 X 、 Y 、 Z は次の式で求められる。

$$\left. \begin{aligned} X &= k \int_{380}^{780} S(\lambda) x(\lambda) d\lambda \\ Y &= k \int_{380}^{780} S(\lambda) y(\lambda) d\lambda \\ Z &= k \int_{380}^{780} S(\lambda) z(\lambda) d\lambda \end{aligned} \right\} (1)$$

ここに $S(\lambda)$: 光源の放射量の相対分光分布、 $x(\lambda)$ 、 $y(\lambda)$ 、 $z(\lambda)$: XYZ 表色系における等色関数、 k : 比例定数である。(1)式により求められた X 、 Y 、 Z から色度座標 x 、 y 、 z が (2)式により求められる。

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{X}{X+Y+Z} \\ y &= \frac{Y}{X+Y+Z} \\ z &= \frac{Z}{X+Y+Z} \end{aligned} \right\} (2)$$

(1)、(2)式により作成した LED と比較用 LED の色度座標 (x, y) を求めた。図 3-4 に色度図を示す。

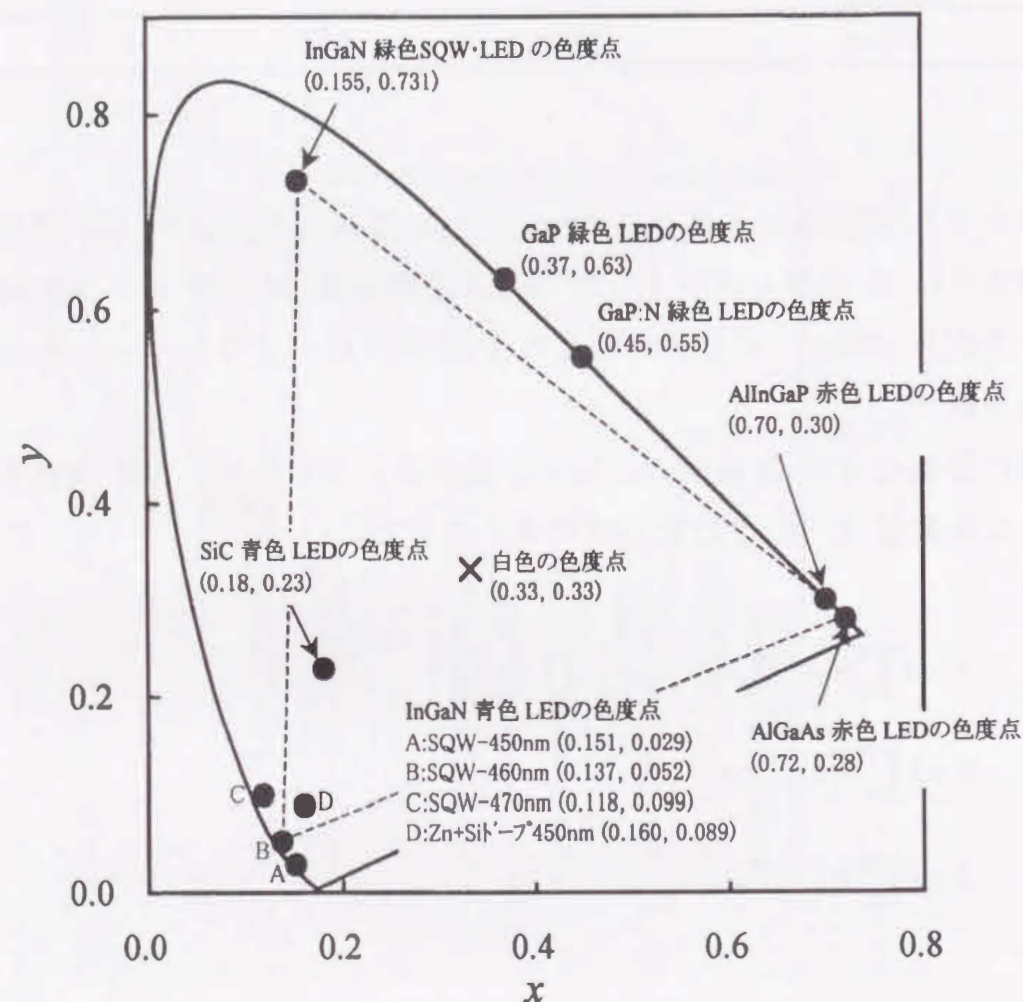


図 3-4 色度図による各 LED の色相の比較

色度図において x は色の赤色成分、 y は緑色成分、 z は色の青色成分であるが、色度図には z は表現されない。(2)式から $x+y+z=1$ であるので色情報は xy 平面で表すことができる。図 3-4 において馬蹄形で表されている線は 380nm から 780nm までの輝線スペクトルの色度点の軌跡であり、任意の色はこの内部に色度点が位置する。

作成した青色 SQW-LED の色度座標は (0.151, 0.029) であった (図中 A 点)。InGaP 活性層の In モル分率を増やしピーク波長を 460nm、470nm とした場合は色度座標が B 点、C 点である。第 2 章で作成した InGaP:N, Si を活性層とする DH 型青色 LED の色度点 (C 点)、SiC による青色 LED の色度点、を比較のために図中にプロットした。これらの LED では、そのスペクトル半値幅が 70nm とブロードであるため、色度点は馬蹄形の中央に近い位置となっている。

緑色 SQW-LED の色度座標は (0.155, 0.731) が得られた。比較のため既存の緑色 LED (GaP, 555nm 及び GaP:N, 556nm) の色度点をプロットした。緑色 SQW-InGaP-LED では、色度座標において緑色成分を表す y の値が GaP 系緑色 LED より 0.1 以上大きいことが判る。

このように色相においても SQW 構造 InGaP-LED (青、緑) は従来の LED と比べ優れていることが判った。フルカラーディスプレイ等、映像表示機器への LED の応用を考えると、SQW 構造 InGaP-LED (青、緑) と赤色 LED (AlInGaP または AlGaAs) を用いることで色表現範囲が広がると考えられる。色表現範囲を図 3-4 中に点線三角形で示す。

次に作成した InGaP 青色 SQW-LED の I_f (0~50mA) に対する発光出力の変化を調べた。20mA の I_f における発光出力が 1 になるように正規化した。図 3-5 に結果を示す。比較のために AlInGaP 赤色 LED (Hewlett Packard 社: HLMP-DG32) の電流-発光出力特性を同図に示す。

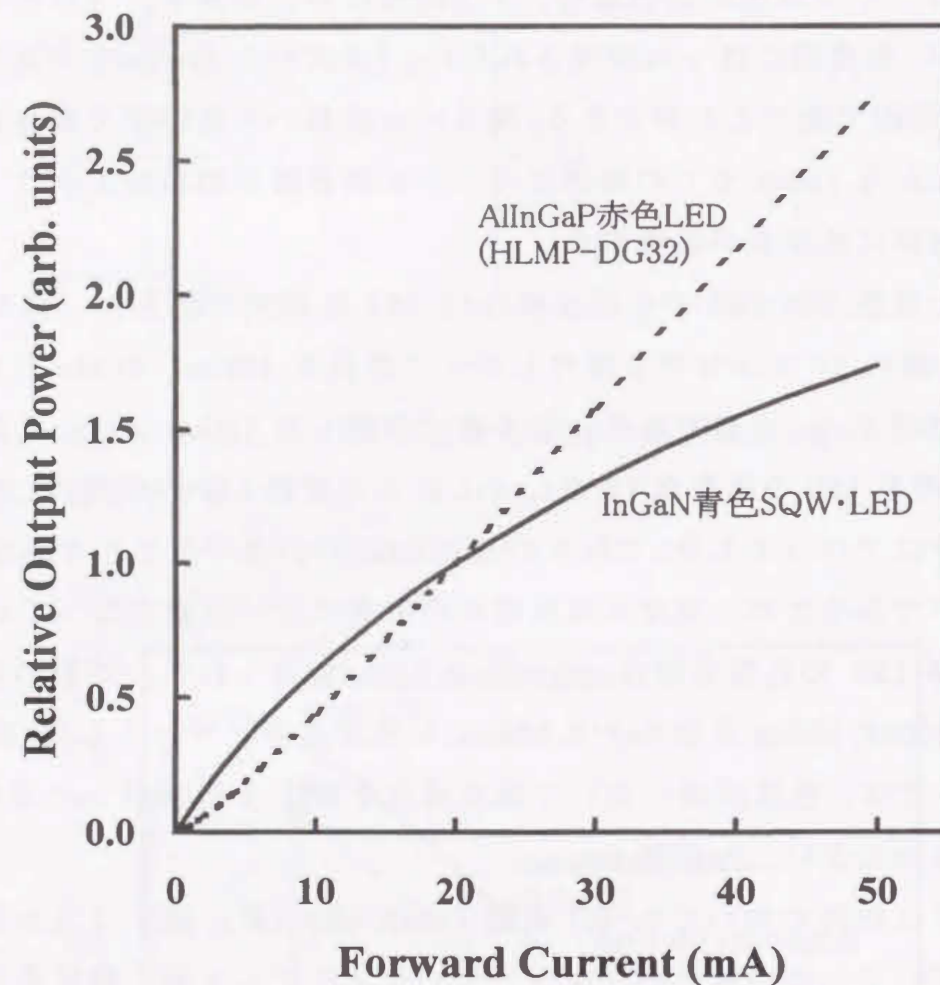


図 3 - 5 InGaN 青色 SQW・LED と AlInGaP 赤色 LED の I_f に対する発光出力の変化

InGaN 青色 SQW・LED の I_f に対する発光出力の変化は、 I_f の増加に連れて飽和傾向を示しながら増加した。緑色 SQW・LED InGaN 緑色 SQW・LED も青色 LED の場合と殆ど同じ変化を示した。一方 AlInGaP 赤色 LED の場合は、殆ど直線的に発光出力の増加が見られ、数 mA 以下の領域においてはスーパーリニアな特性が見られる。InGaN、AlInGaP 両者間におけるこれらの特性の違いは興味深い現象である。一般的に、低電流領域（数 mA 以下の領域）においては活性層両側のクラッド層とのヘテロ接合界面での非発光再結合の割合が大きく、発光効率が低くなる。なおかつ、低電流ほどその影響は大きいので AlInGaP 赤色

LED の様にスーパーリニアな傾向を示す場合が多い。ある程度電流が増加すると、ヘテロ界面での非発光再結合の割合が低くなり、発光出力は直線的に増加する（注入キャリア濃度 \ll 熱平衡状態に活性層に存在していたキャリア濃度、の場合）。従って、AlInGaP 赤色 LED の I_f に対する発光出力の増加は一般的な振る舞いとして解釈できる。InGaN 青及び緑色 SQW・LED の I_f 増加に対する発光出力の飽和傾向については第 5 章で解析検討する。

前章で InGaN:Zn, Si を活性層とする DH 型青色 LED では大電流を流すことで短波長成分（バンド間発光）の強度が強くなり、その結果寿命が短くなるという欠点があることを述べた。InGaN 青色 SQW・LED ではその発光スペクトル幅が狭いため短波長成分が DH 型青色 LED より少ない。図 3 - 6 に 40mA の I_f における青色 SQW・LED と DH 型青色 LED の発光スペクトルを示す。

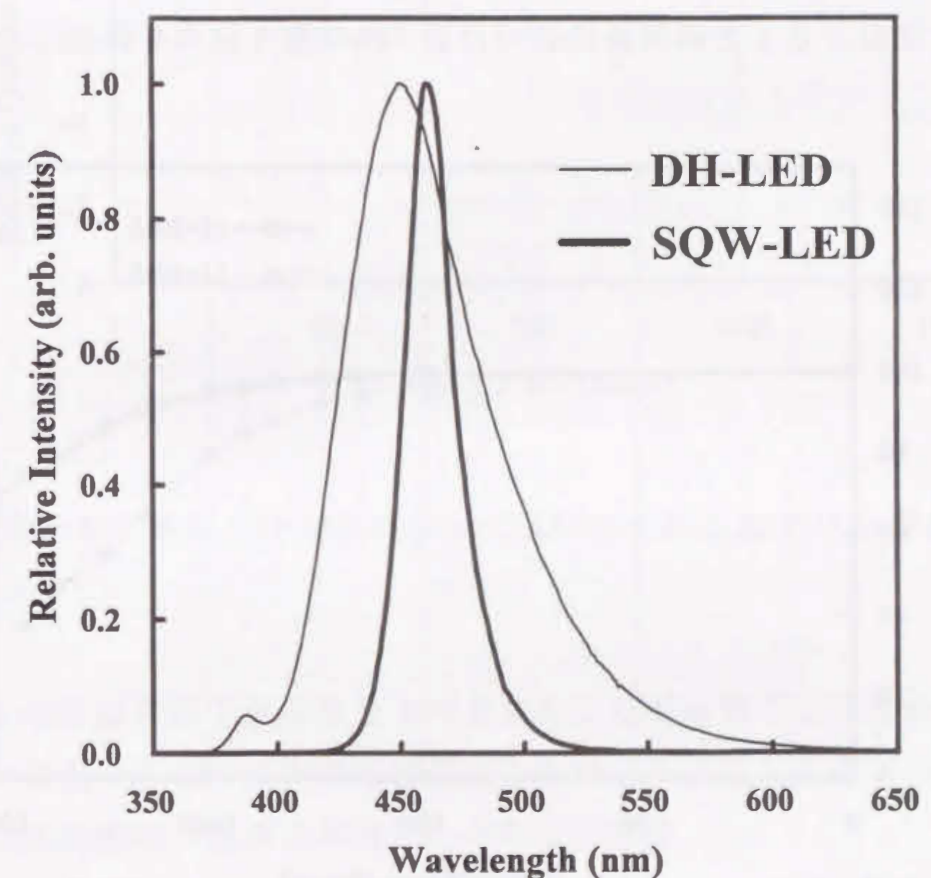


図 3 - 6 青色 SQW・LED と DH 型青色 LED の発光スペクトル

本図において、青色 SQW・LED の発光スペクトルを太線で、DH 型青色 LED のそれを細線で示した。DH 型青色 LED では中性アクセプタの枯渇により 385nm 付近にバンド間発光によるピークが見られ、また 450nm の主ピークの短波長側の裾が 400nm 以下の領域まで広がっている。一方、青色 SQW・LED の発光スペクトルでは 420nm 以下の領域の成分は殆ど無いことが分かる。このように青色 SQW・LED ではそのスペクトル半値幅が狭いため短波長成分が少なく、DH 型青色 LED に比べ寿命特性が優れていることが予想できる。図 3-7 に青色 SQW・LED の 20mA 及び 40mA の I_f における寿命特性を示す。前章の図 2-13 で示したように DH 型青色 LED では、寿命はバンド間発光の強度の関数として表され、40mA の I_f における 300 時間後の発光出力保持は最低で約 30% であった。それに対し、青色 SQW・LED では 300 時間通電後の発光出力は LED 個々においてばらつきが殆ど見られず、40mA の I_f において 300 時間後の発光出力は初期値の 92% であった。この様に大電流領域における寿命特性が改善された。20mA の I_f における 1 万時間経過後では約 70% の発光出力を保持した。

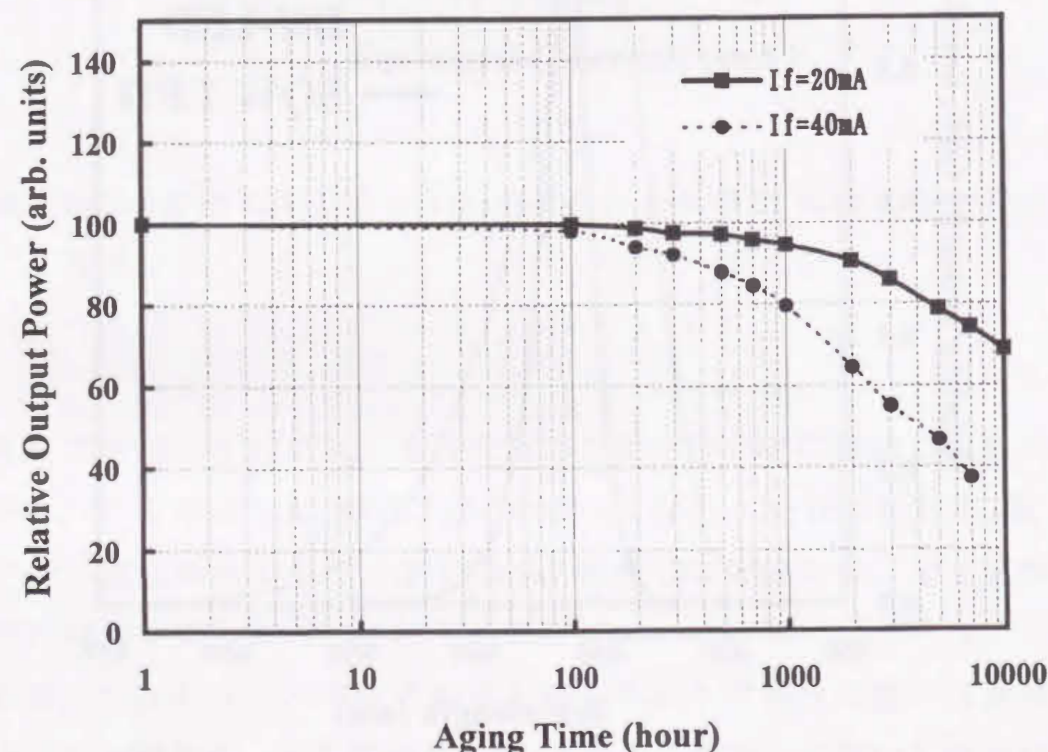


図 3-7 青色 SQW・LED の 20mA 及び 40mA の I_f における寿命特性

図 3-8 に緑色 SQW・LED の 20mA 及び 40mA の I_f における寿命特性を示す。 I_f が 20mA、40mA どちらの場合においても寿命特性は青色 SQW・LED のそれよりも良好であった。40mA の I_f では 1000 時間経過までは非常に緩やかに発光出力の低下が見られ、それ以降で緩慢な発光出力低下が生じ、1 万時間では 70% の発光出力を維持した。20mA の I_f ではおよそ 7000 時間までは非常に緩やかな発光出力低下を示し、1 万時間後の発光出力は 90% を維持した。

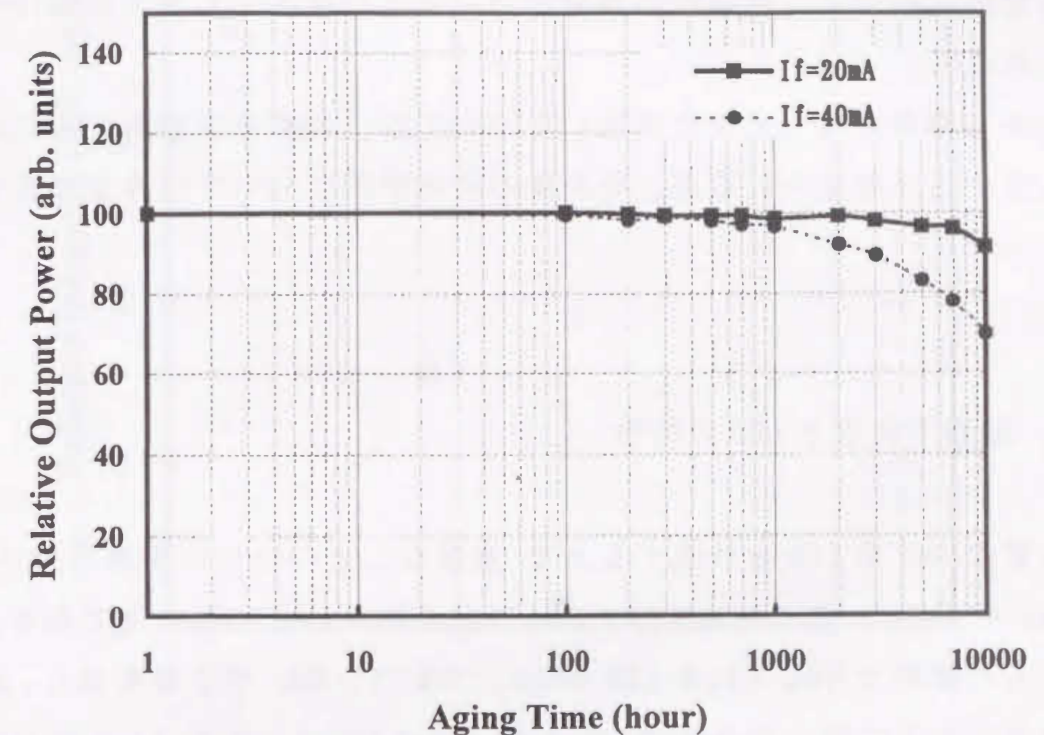


図 3-8 緑色 SQW・LED の 20mA 及び 40mA の I_f における寿命特性

緑色 SQW・LED は青色 SQW・LED と比べ長寿命となる結果となったが、その原因として、青色 SQW・LED の方が短波長でありモールド材であるエポキシ樹脂の光吸収による劣化（光透過率低下）が考えられる。

LED の劣化原因としてダークライン劣化がある。これは、LED の通電時において発光領域に非発光の線が現れることがあり、暗い線として見えることからダークラインと呼ばれている。ダークライン劣化は、貫通転位や点欠陥

での非発光再結合により放出されるエネルギーが格子振動を介して種々の転位の増大を生じさせたり点欠陥を発生させること、により生じる。これは一般的には 100 時間程度以内に生じる。青及び緑色 SQW・LED の寿命特性では図 3-7、図 3-8 に示される様に 100 時間以内においてダークライン劣化と思われる振る舞いは見られない。

結晶内の残留応力が原因で通電時に結晶の弱い部分から転位が導入され劣化することも考えられる。しかし In モル分率の大きい緑色 SQW・LED の方がむしろ劣化は少なく、結晶内の残留応力が劣化の原因である可能性は少ないと考えられる。

以上から寿命特性（劣化の原因）については、エポキシ樹脂の劣化が主に寄与していると考えられるが、その他の劣化原因については特定できなかった。

3-3 酸素不純物と LED の特性

高品質な GaN 系 LED を作成する上で、重要なことの一つに酸素汚染がある。AlInGaP や AlGaAs 等においては、これは良く知られていることである。酸素はこれらの材料で作成された LED や LD において、深い準位を形成し、非発光再結合中心として振る舞う。AlInGaP や AlGaAs では比較的 Al モル分率が高い層が用いられるが、本章の InGaP・LED でも $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ が p クラッド層として用いられている。従って酸素が特性へ影響を与えることが十分考えられる。

本節では、原料ガスに意図的に酸素を混入させた時の特性（特に発光出力）への影響について検討する。

まず、水素、窒素、アンモニアをそれぞれ純化装置により残留酸素濃度を 5ppb 未満にした。酸素源として 400ppm の酸素（窒素ベース）を用いた。酸素はメインフローノズル(図 2-1 参照)から吹き出されるガスに混入させ、サブフローノズルからのガスには混入させなかった。その理由は、サブフローはメインフローを上から押えつけるための流れであり、基板に接触するガスの殆どはメインフローノズルから吹き出るガスであるためである。メイン

フローのトータル流量に対する酸素濃度は 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0ppm とした。図 3-9 に混入酸素濃度と青色 SQW・LED の発光出力の関係を示す。

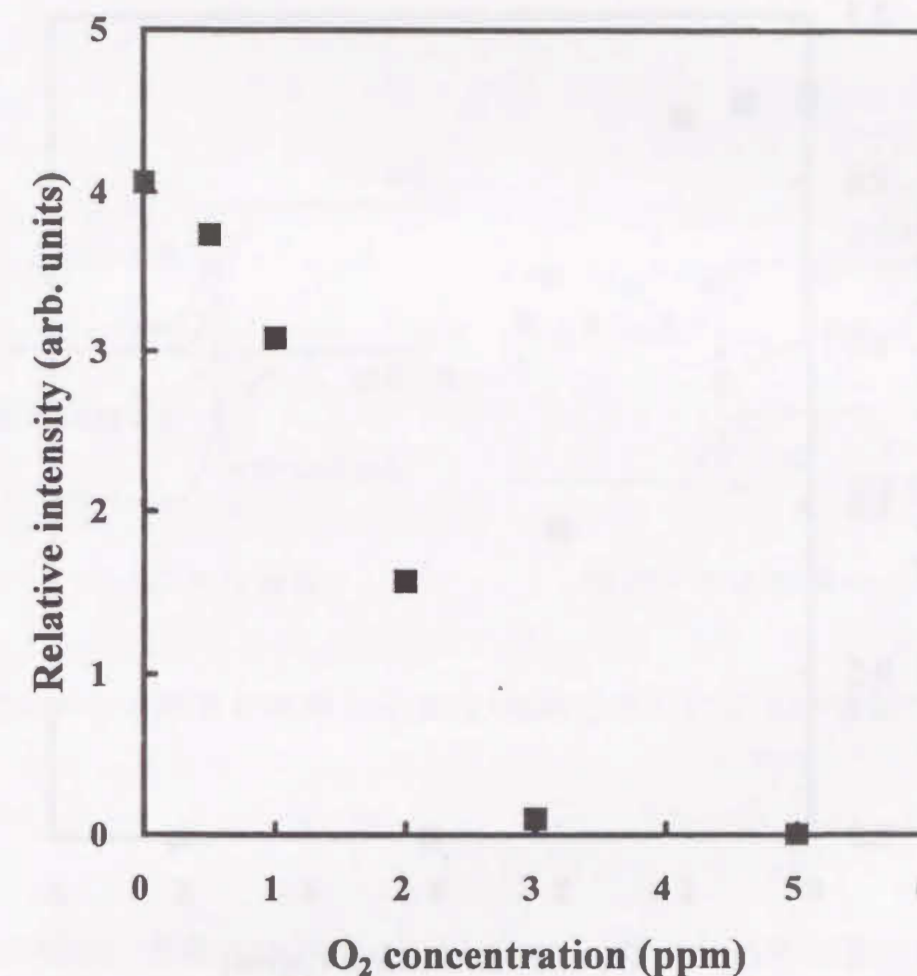


図 3-9 混入酸素濃度と青色 SQW・LED の発光出力の関係

本図から、0.5ppm の酸素濃度において発光出力が約 10%低下し、3ppm の濃度までは直線的に低下した。本研究において用いた MOCVD 装置では、メインフローガス中の酸素濃度は少なくとも 0.5ppm 以下に抑えることが必要であることが判った。グラフから推測すると、0.1ppm 以下に酸素濃度を抑えることが望ましいと考えられる。図 3-10 に順方向電流 10μA における順方向電

圧と酸素濃度の関係を示す。

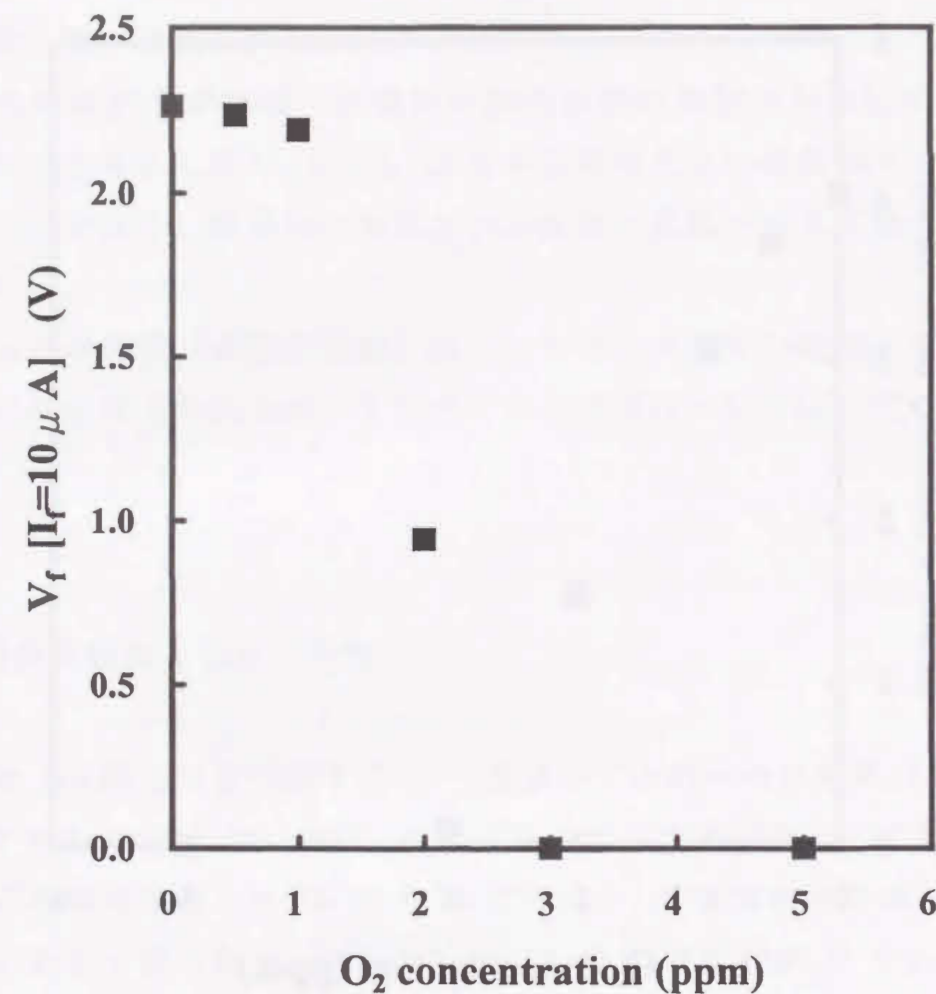


図 3 - 1 0 順方向電流 10μA における順方向電圧と酸素濃度の関係

本図から、酸素濃度の増加に伴い $I_f=10\mu A$ における順方向電圧が下がることが確認された。また逆方向の I - V 特性においても同様な結果が得られた。このように、酸素濃度の増加に伴って暗電流が増えることは次の様に考えることができる。逆バイアスにおいては、空乏領域の電子及び正孔濃度は熱平衡状態時の値より小さいので生成電流が暗電流の主たる割合を占める。順バイ

アスでは、空乏領域の電子及び正孔濃度は熱平衡状態時の値より高いので再結合電流が暗電流に主に寄与している。従って、酸素が深い準位を作り、これが生成・再結合中心として働くと考えられる。酸素が形成する生成・再結合中心による暗電流の概念図を図 3 - 1 1 に示す。

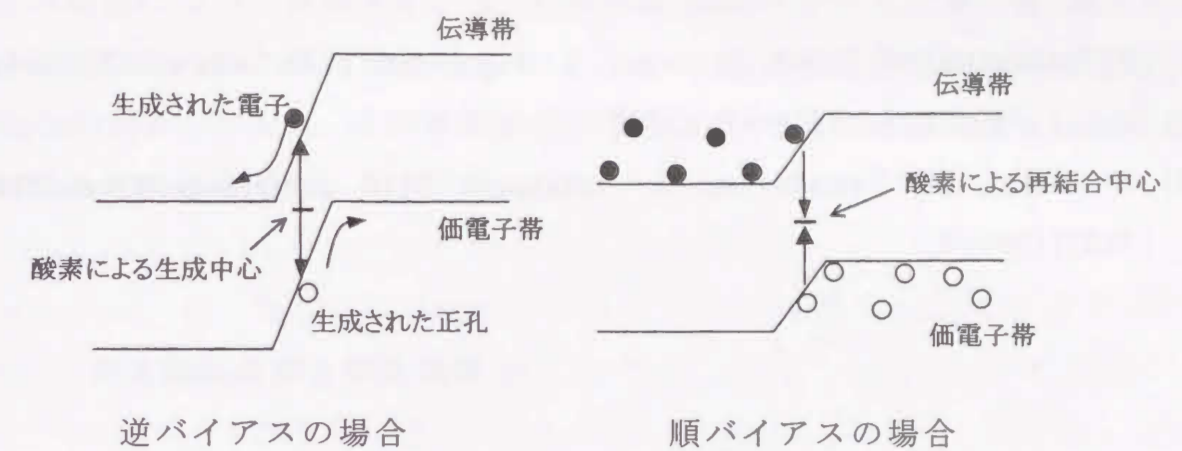


図 3 - 1 1 酸素が形成する生成・再結合中心による暗電流の概念図

以上の様に、青色 SQW・LED においても、1) 酸素不純物は深い準位を形成すること、2) その準位は非発光再結合中心として振る舞うこと、が確認された。

3-4 結言

以上のように SQW 活性層を有する LED により、高効率な青色および緑色 LED が得られ、その発光色についても従来の LED と比較して優れた純色性が得られた。高効率を得られる理由については第 4 章、第 5 章で検討する。青色 SQW・LED の寿命は、特に大電流領域で第 2 章の DH 型青色 LED と比べ改善された。原料ガス中の酸素の影響として、酸素不純物が深い準位を形成し、非発光再

結合中心として振る舞うことを確認した。本研究において用いた MOCVD 装置、成長条件において、原料ガス中の残留酸素濃度を 0.1 ppm 以下に抑えることが高品質な LED を作成する上で重要であることが明らかになった。

参考文献

- 1) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. 34(1995) L1332
- 2) T. Mukai, M. Yamada and S. Nakamura: SPIE conference Proceedings 3621(1999) 2

第 4 章 InGaN・LED の特性と貫通転位

4-0 緒言

本章では、大きな格子不整合がある場合のヘテロエピタキシーにおける、転位の問題について検討する。4-1 節では GaN/サファイア系の転位と LED 特性の関係について問題提起し、4-2、4-3 節で転位密度の異なる基板上に InGaN・LED を作成し、その特性評価をする。4-4 節で実験結果を元に転位に関する考察をする。

4-1 貫通転位密度と発光効率

サファイア基板上に作成された GaN 系 LED において、非常に高密度の転位が有ることが知られている。¹⁾ 転位はサファイア基板と GaN の界面からエピタキシャル層表面まで糸状に貫通しているため貫通転位と呼ばれている。転位発生の原因はサファイア基板と GaN の格子不整合にあり、転位密度は $1 \sim 10 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ と他材料に比べ桁違いに多い。しかし InGaN・LED の発光効率はこのような高密度の転位の存在にもかかわらず高い。例えば、青色 LED では 9.1% と高い外部量子効率が得られている。²⁾ 本章では貫通転位が多い LED と少ない LED を作成し、その特性を評価して、貫通転位が LED 特性にどのような影響を及ぼすかを検討する。

4-2 低転位密度 GaN 基板の作成

貫通転位を低減するために横方向成長を応用した成長方法が Usui ら³⁾ によって報告されている。それはサファイア基板上に成長された貫通転位密度の高い GaN にストライプ状のマスクを形成した後、ハイドライド気相エピタ

キシ法(HVPE)で成長することで、部分的に貫通転位の密度が低い領域を作成できるという手法である。この方法により作成された GaN はマスク領域の転位密度が高く、窓領域の転位密度が低い。本研究においても横方向成長を応用して低転位密度 GaN 基板 (ELOG 基板、Epitaxially Laterally Overgrown GaN) を作成した。本研究における Usui ら³⁾との相違点は、a)MOCVD で横方向成長を行ったこと、b)低転位密度領域がマスク上に得られること(次に述べる)、である。

横方向成長による低転位密度基板の作成について述べる。まず C 面サファイア基板上に成長した 2 μm の GaN に 100nm の厚みの SiO₂ マスクを形成した。マスクの寸法は、幅 8 μm 、繰り返し周期 12 μm のストライプ状で、ストライプの方向は<1100>とした。次にストライプ状のマスクが形成された GaN の上に厚みが 15 μm の GaN を成長した。この GaN 成長により選択成長した GaN はそれぞれ隣接する GaN と合体し、成長表面は凹凸の無い鏡面状態であった。図 4-1 に作成した ELOG 基板の断面図模式図を示す。

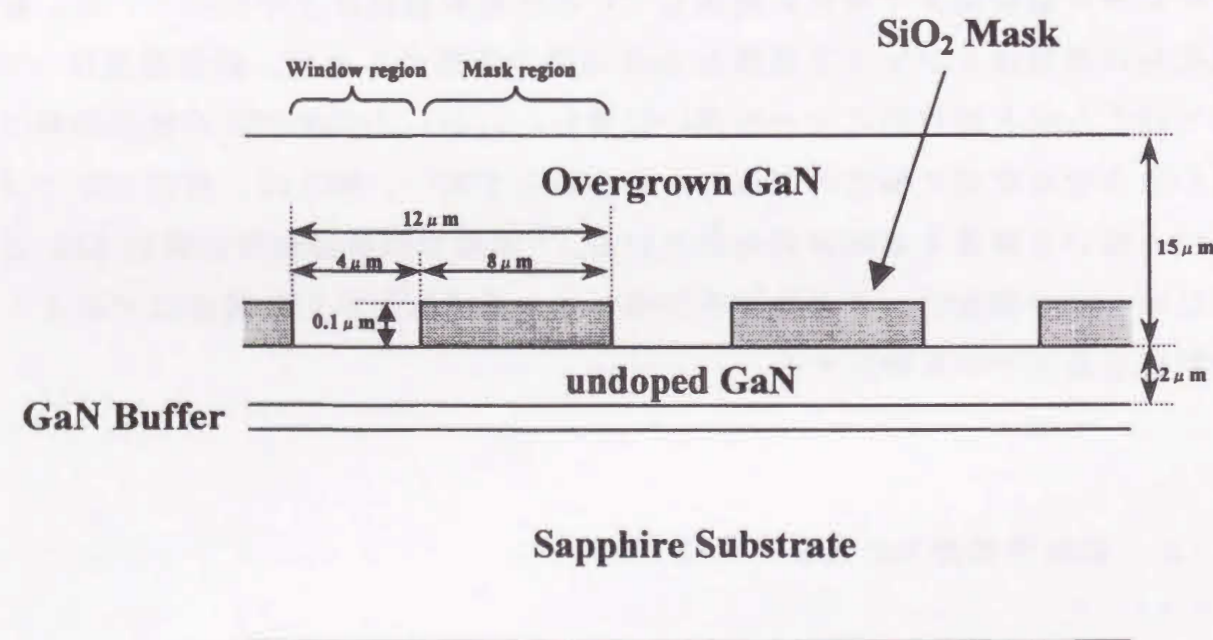


図 4-1 ELOG 基板の断面図模式図

透過電子顕微鏡(TEM)観察によると、4 μm 幅の窓上(図 4-1 を参照)では貫通転位はそのまま上方へ伸び、その密度は $2 \times 10^7 / \text{cm}^2$ であった。SiO₂ マスクの上では貫通転位は見られなかった。

SiO₂ ストライプの窓領域の幅とストライプの繰り返し周期はそれぞれ 4 μm 、12 μm としたので、作成した ELOG 基板の平均転位密度は

$$2 \times 10^7 \times (4/12) \div 7 \times 10^6 \quad [/\text{cm}^2]$$

と計算により見積もった。平均転位密度と表現した理由は、LED のチップサイズは 0.35mm×0.35mm であり、一つのチップ内にストライプが約 30 本入るためである。

先に Usui ら³⁾との相違点が、a)MOCVD で横方向成長を行ったこと、b)低転位密度領域がマスク上に得られること、であることを述べた。その機構について考察する。本研究で作成した ELOG 基板の横方向成長の途中の段階(隣接する GaN との合体をしていない状態)で成長を止め、その断面を観察した。図 4-2 に(a)本研究の断面模式図、(b)Usui ら⁴⁾の断面模式図を示す。

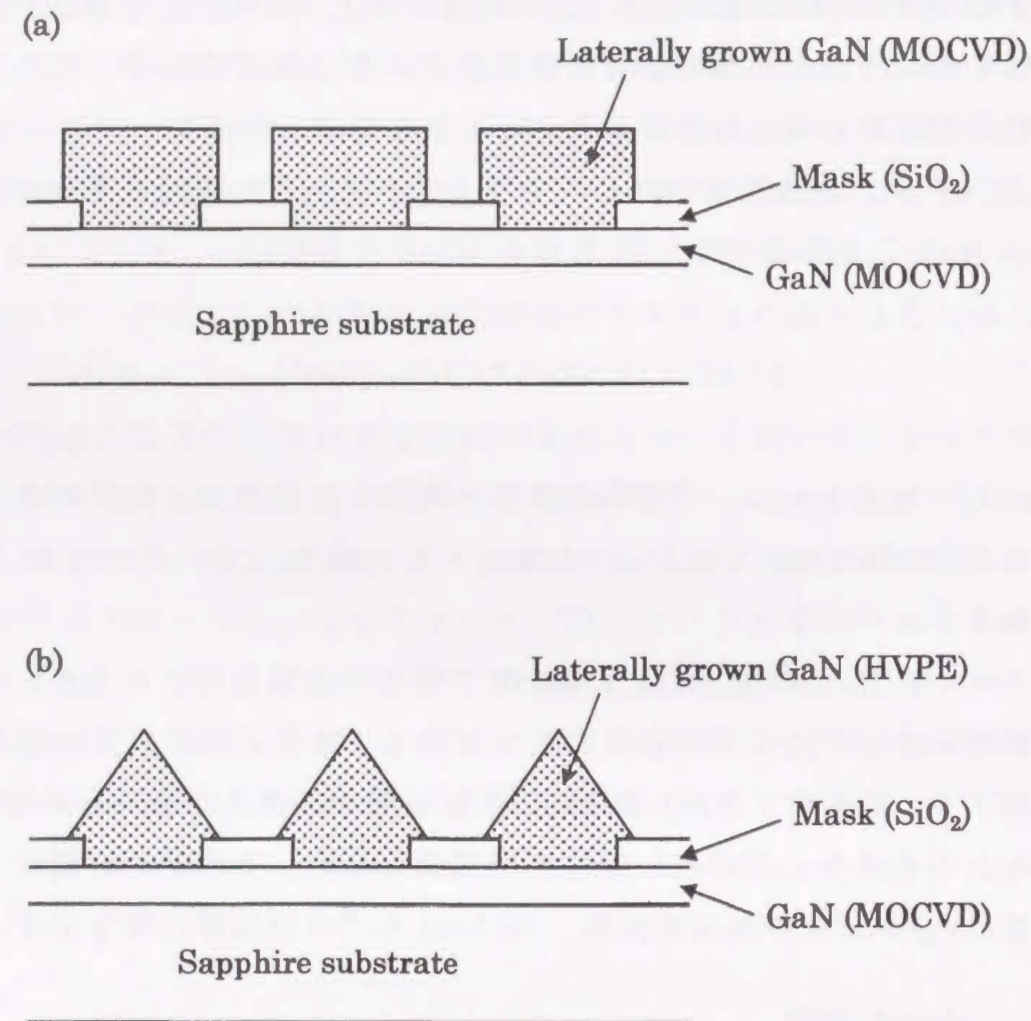


図 4-2 ELOG 基板成長途中の断面模式図

(a) 本研究によるもの

(b) Usui ら⁴⁾の報告によるもの

同図から、横方向成長の途中の段階において(a)では成長は上方への成長と横方向への成長の方向はサファイア基板面に対して垂直及び水平である。横方向成長した GaN (図中灰色部) の断面形状は矩形となっている。一方(b)では三角形をしている。これらの形状の違いが生じた原因は、成長方法 (MOCVD か HVPE) と成長条件にあると考えられる。MOCVD での ELOG 断面と成長条件の

関係では、V/Ⅲ比を小さくすることで図 4-2 (a) の様な矩形断面になり、逆に V/Ⅲ比を大きくすることで同図 (b) の様な三角形になる傾向を示した。また、成長温度を高くすることで矩形、低くすることで三角形の形状となる傾向もあった。

本研究で得られた ELOG は SiO₂ マスク上の領域において貫通転位が見られず、窓上では高密度な貫通転位が見られた。Usui ら⁴⁾は HVPE で作成した ELOG の成長時において転位の伸びる方向が図 4-2 (b) の三角形の左右の辺から斜め上方である、と報告した。本研究の結果が Usui ら⁴⁾の報告と逆になった理由として、ELOG 成長の途中の段階では上方への成長に対して横への成長がほぼ直角であり転位の成長方向が上方のみに限定されたこと、であると考えられる。

4-3 ELOG 基板を使用した青および緑色 LED の作成と評価

転位密度が 7×10^6 /cm² の ELOG 基板の上に青色および緑色 SQW 構造 LED を成長した。図 4-3 にチップ断面図⁵⁾を示す。ELOG 基板上にアンドープ GaN (1.5 μm)、n-GaN:Si (2.3 μm)、アンドープ GaN (200 nm)、アンドープ InGaN (2.5 nm)、p-Al_{0.2}Ga_{0.8}N:Mg (30 nm)、p-GaN:Mg (200 nm) の順に成長されている。比較のために同じ構造をサファイア基板上にそのまま成長した。この場合、転位密度は 1×10^{10} /cm² である。

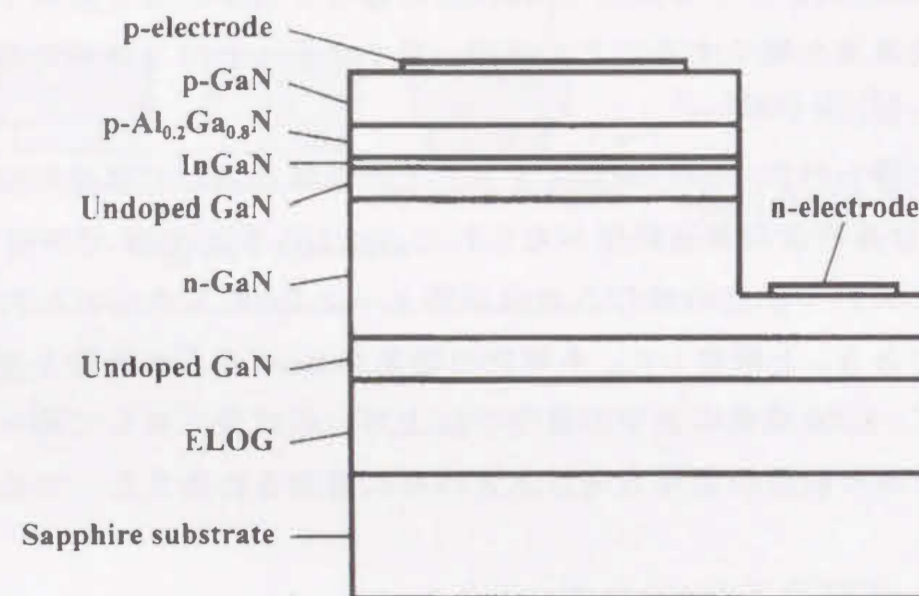


図 4 - 3 ELOG 基板上に成長した青色 SQW-LED のチップ断面図

3 - 1 節で述べた方法と同様にチップ作成と LED ランプ作成を行った。特性の測定は室温、直流で行った。

まず発光スペクトルの評価をした。図 4 - 4 に ELOG 上に作成した青色 LED とサファイア上に直接作成した青色 LED の 20mA の I_f における発光スペクトルを示す。

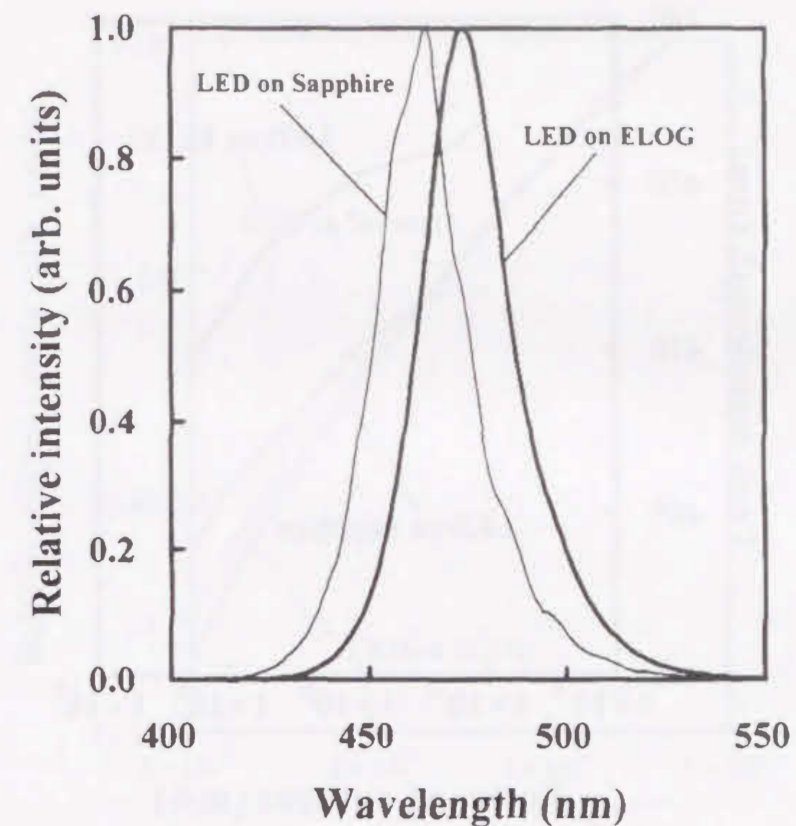


図 4 - 4 ELOG 上およびサファイア上に直接作成した青色 LED の 20mA の I_f における発光スペクトル

発光ピーク波長およびスペクトル半値幅は、ELOG 基板上に成長した LED ではそれぞれ 470nm、27nm であった。サファイア上に直接作成した LED では 464nm、26nm であった。ピーク波長が少し異なるのは成長毎のばらつきと思われる。半値幅には殆ど違いは見られなかった。図 4 - 5 に ELOG 上およびサファイア上に直接作成した青色 LED の 0.1~20mA の I_f における発光ピーク波長を示す。

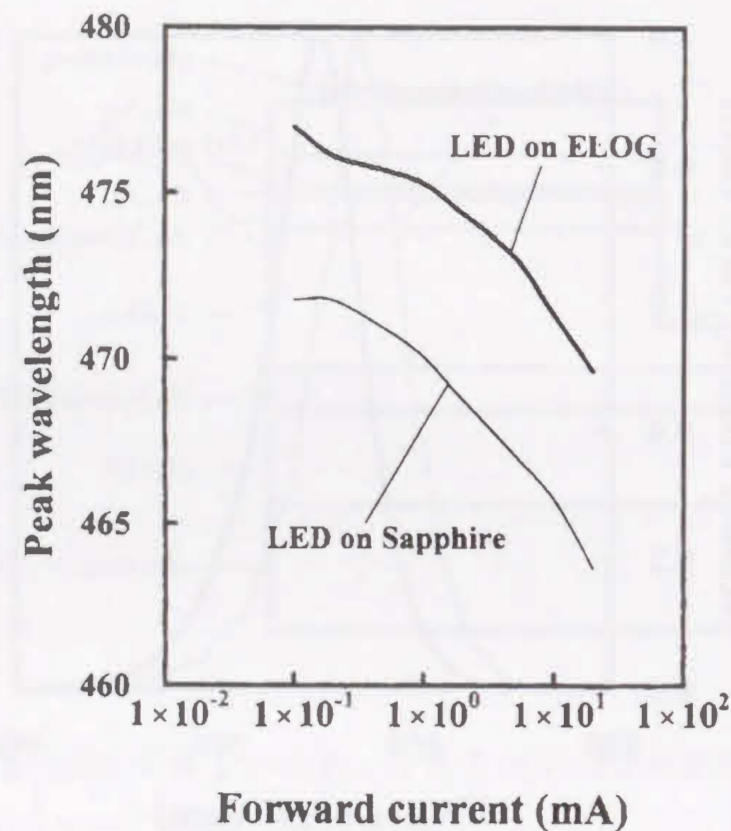


図 4-5 ELOG 上およびサファイア上に直接作成した青色 LED の I_f における発光ピーク波長

発光ピーク波長はどちらの基板を用いた場合も電流の増加により短波長側にシフトしたが変化の様子は同様であった。このブルーシフト現象については次章で検討する。

I_f に対する発光出力の変化を図 4-6 に示す。20mA の I_f における外部量子効率 は青色 LED で 11.4%、緑色 LED で 6.3% であった。ELOG 基板、サファイア基板どちらの基板を用いた場合も効率に違いは見られなかった。すなわち本実験での条件下では貫通転位密度の違いにより発光効率の違いが見られなかった。

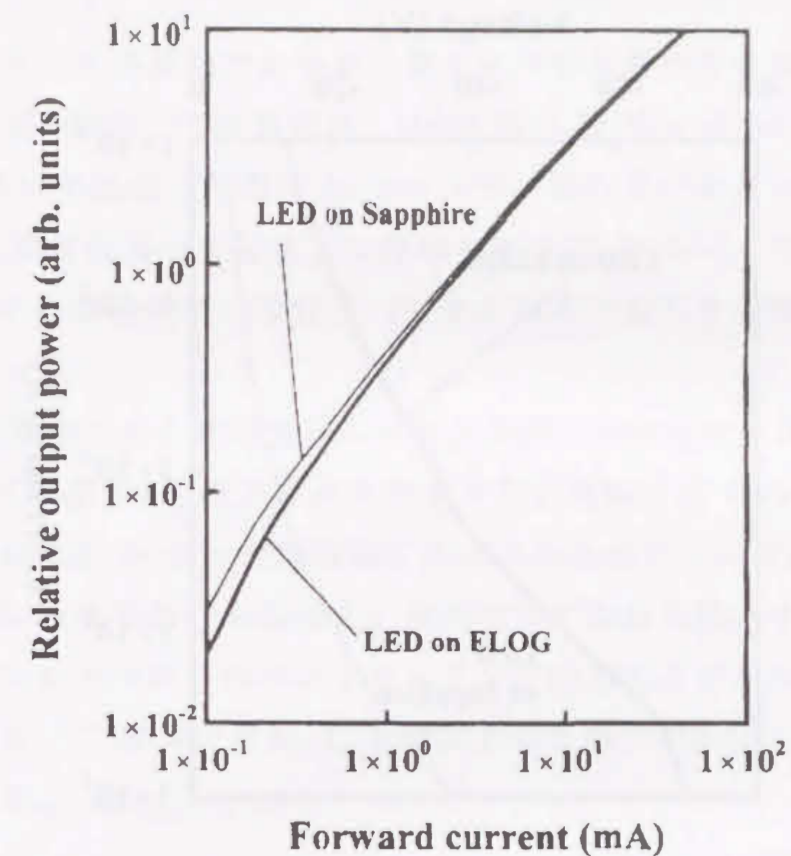


図 4-6 青色 LED の I_f と発光出力の関係

次に基板の違いによる逆バイアス条件下の電流-電圧特性を図 4-7 に示す。20V の逆方向バイアス時における逆方向電流は、ELOG 基板上に成長した LED では $0.009\mu\text{A}$ 、サファイア上に直接作成した LED では $1\mu\text{A}$ であった。同様な特性が Sasaoka ら⁶⁾により報告されている。1.8V の順方向バイアス下における I_f は、ELOG 基板上に成長した LED では $0.001\mu\text{A}$ 未満であったがサファイア上に直接作成した LED では $0.01\mu\text{A}$ であった。

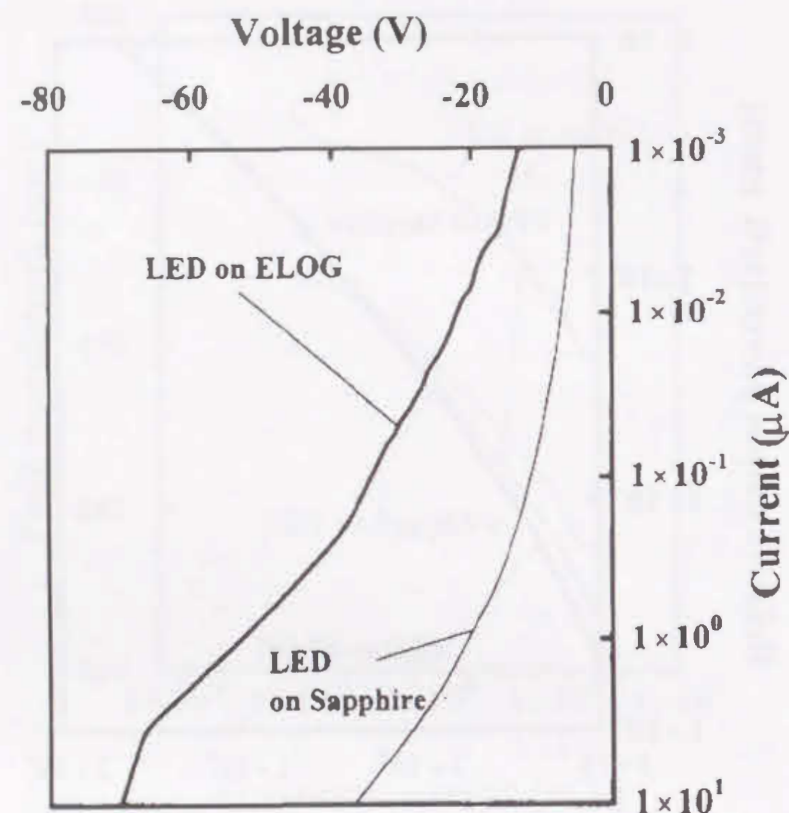


図 4-7 青色 LED の電流-電圧特性

貫通転位密度の異なる基板を用いて作成した LED の特性の比較を表 4-1 にまとめる。

表 4-1 貫通転位密度の違いによる LED の特性の比較

20mA の I_f におけるスペクトル	差なし
I_f を増加させた時のブルーシフト	差なし
発光効率	差なし
順および逆方向バイアス時の電流	顕著な違い有り

4-4 貫通転位に関する考察

まずスペクトル半値幅であるが、量子井戸活性層からの発光にしては半値幅が広いと思われる。この原因は、InGaN 層は In モル分率が層内で揺らいでおり、この広い半値幅の原因は In モル分率の揺らぎであると考えられている。^{7,8)} 貫通転位密度の異なる基板上に作成した LED において半値幅が殆ど同じであることから貫通転位の存在と In モル分率の揺らぎの相関は無いと考えられる。

次に I_f を増加させた時の発光スペクトルのブルーシフト現象 (図 4-5 参照) について考察する。注入されたキャリアの再結合は InGaN 中の In モル分率の揺らぎによる In リッチな領域に形成されるポテンシャルの谷 (狭バンドギャップ部) で生じる。それゆえ、電流増加すなわち注入キャリアを増加すると、ポテンシャルの谷のバンドフィリングが生じ、ブルーシフトが起きると考えられる。⁷⁻⁹⁾ 図 4-8 に I_f を増加させた時のバンドフィリング発生の模式図を示す。

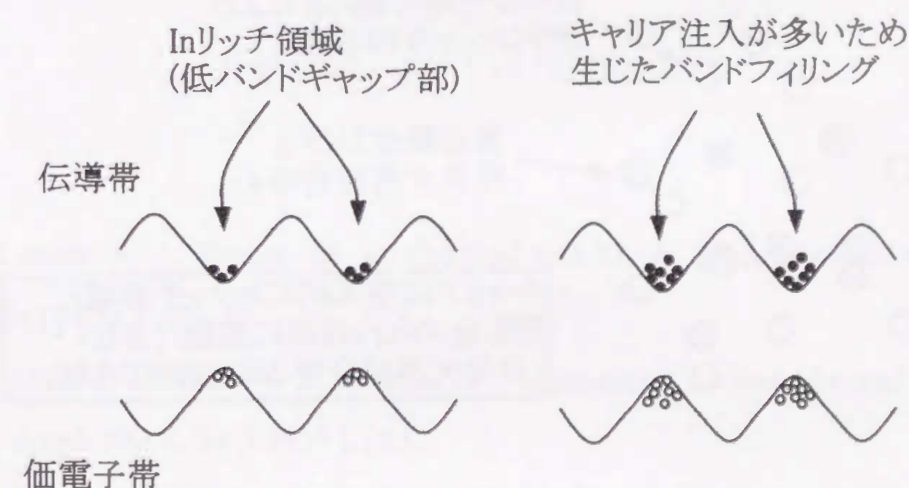


図 4-8 I_f を増加させた時のバンドフィリング
(左: 低 I_f 時、右: 高 I_f 時)

また、図4-5に示されるように、貫通転位密度の違いによるピークシフトが同様であることから In モル分率の揺らぎがこれらの試料間では同等であるといえる。

発光効率について考察する。単に転位が非発光再結合中心として働くとすると、発光効率に差が無かったことは説明がつかない。前述のように InGa_N 層内には、In モル分率の揺らぎによるバンドギャップの揺らぎが存在する。これを考慮すると、n-InGa_N/p-AlGa_N で形成される pn 接合におけるポテンシャル障壁の高さは pn 接合面内で揺らいでいることになる。すなわち順方向バイアスにおいて p-AlGa_N から n-InGa_N への正孔の注入は In リッチな所へのみ選択的に行われる。In リッチな領域はポテンシャルの谷になっているので、注入されたキャリアはこの領域に閉じ込められる。その結果、最近接の転位に捕まること無く発光再結合できると考えられる。図4-9にその模式図を示す。図4-9は活性層水平面のイメージである。

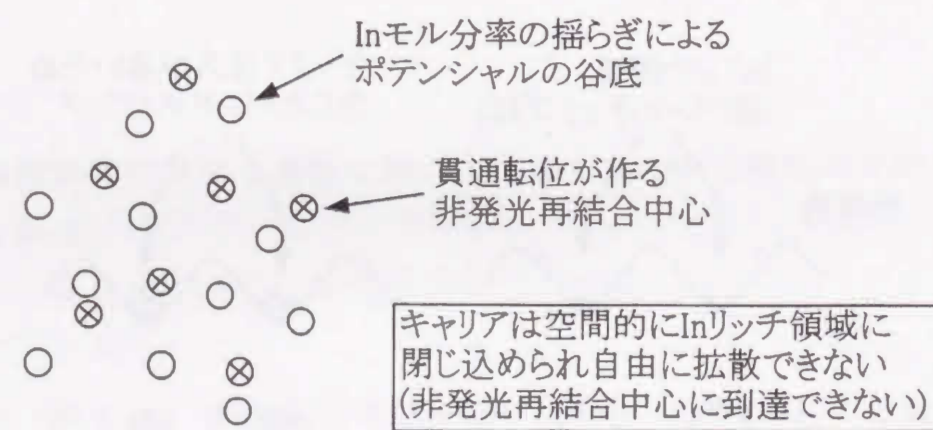


図4-9 キャリアが In リッチ領域に閉じ込められ、近接の非発光再結合中心に捕獲されない状態を示す概念図

このような機構により高密度な貫通転位が存在するにもかかわらず、高い量子効率が得られたと考えられる。このように青色、緑色領域において貫通転位は発光効率に殆ど影響していないことが判った。

一方、貫通転位の存在が I-V 特性へ与える影響では、順方向、逆方向バイアス下における暗電流は高転位密度を有する LED において多くみとめられた。この理由として、貫通転位が生成-再結合中心を形成していると考えられる。

4-5 結言

本章では、GaN/サファイア系ヘテロエピタキシーにおいて問題となる格子不整合、特に格子不整合に起因する貫通転位と LED 特性の関係について検討を行った。

貫通転位は、1) InGa_N の In モル分率の揺らぎの形成には影響を与えていない、2) 生成-再結合中心を形成する、知見を得た。

高密度に存在する貫通転位は発光効率に殆ど影響していない。その理由として In モル分率の揺らぎにより注入キャリアが局在するためであると結論付けた。

参考文献

- 1) S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford and D. A. Steigerwald: Appl. Phys. Lett. 66(1995) 1249
- 2) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. 34(1995) L1332
- 3) A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai and A. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. 36(1997) L899
- 4) A. Usui, H. Sunakawa, N. Kuroda, A. Kimura, A. Sakai and A. Yamaguchi: 2nd Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Chiba, 1998, Tu-3

- 5) T. Mukai, K. Takekawa and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 37(1998) L839
- 6) C. Sasaoka, H. Sunakawa, A. Kimura, M. Nido, Usui and A. Sakai: J.Cryst. Growth 189/190(1998) 61
- 7) S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota and S. Nakamura: Appl. Phys. Lett. 69(1996) 4188
- 8) Y. Narukawa, Y. Kawakami, Sz. Fujita, Sg. Fujita and S. Nakamura: Phys. Rev. B55(1997) 1938R
- 9) Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, Sz. Fujita, Sg. Fujita and S. Nakamura: Appl. Phys. Lett. 70(1997) 981

第5章 InGaN・LEDの発光特性の解析

5-0 緒言

本章では InGaN・LED に見られる発光スペクトルの各種条件下での変化に関する検討を行う。まず 5-1 節で順方向電流や周囲温度によって発光スペクトルがどのような変化をするかを調べ、5-2 でその結果に対する考察を行う。

5-1 順方向電流及び周囲温度と発光スペクトル

InGaN・SQW 構造 LED においては I_f 増加により発光スペクトルがブルーシフトする。このシフトが起きる理由として In モル分率の揺らぎによる In リッチ領域のバンドフィリングが考えられる。^{1,2)}

ウルツ鉱型（六方晶）の GaN 系材料は圧電性を有する。立方晶では対称の中心が有るため圧電性を持たないが、六方晶では対称の中心が無いいため圧電性を示す。すなわち、InGaN 活性層にはピエゾ電界が発生し、そのスクリーニングによるブルーシフト^{1,3)}も考えられる。

ここで I_f 増加によるブルーシフトの原因と発光スペクトルの周囲温度依存性の機構について検討する。

図 5-1 に InGaN・SQW 構造緑色 LED の発光スペクトルの (a) 電流依存性、(b) 周囲温度依存性を示す。LED の層構成は第 3 章で作成したものと同一である。

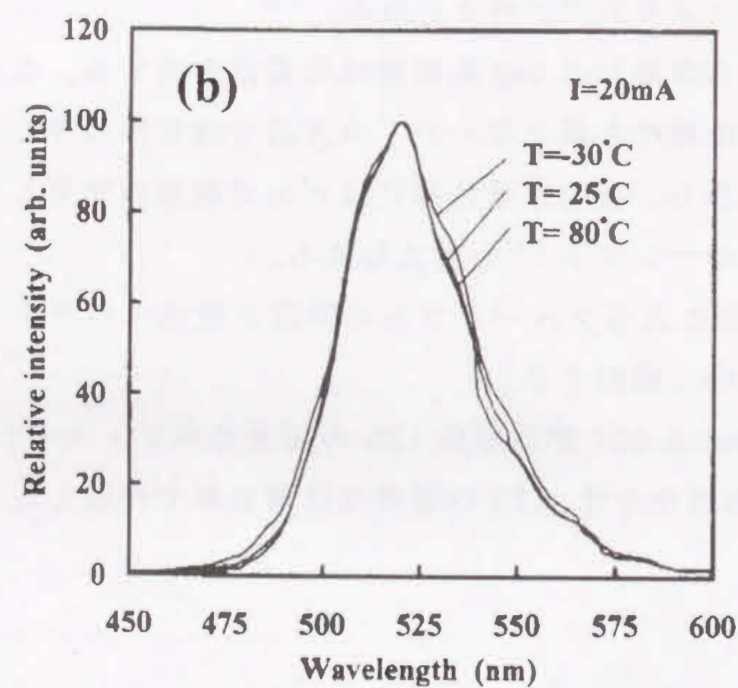
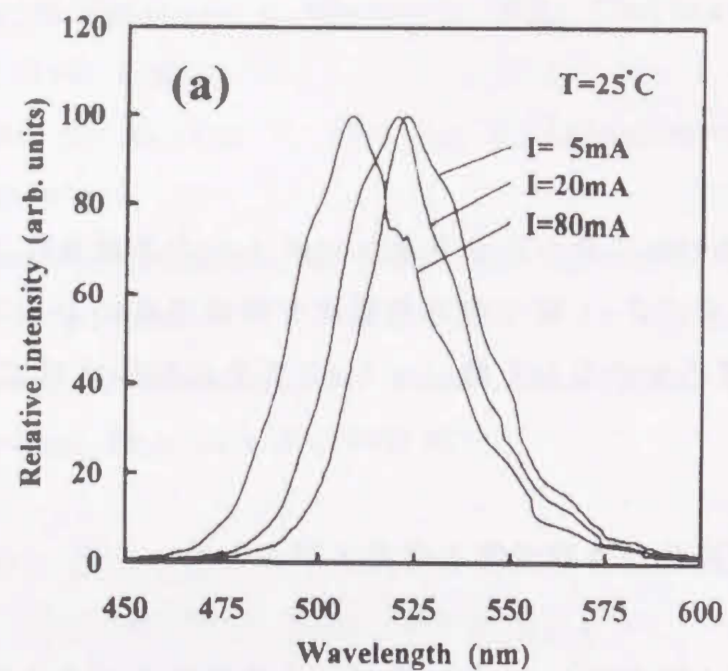
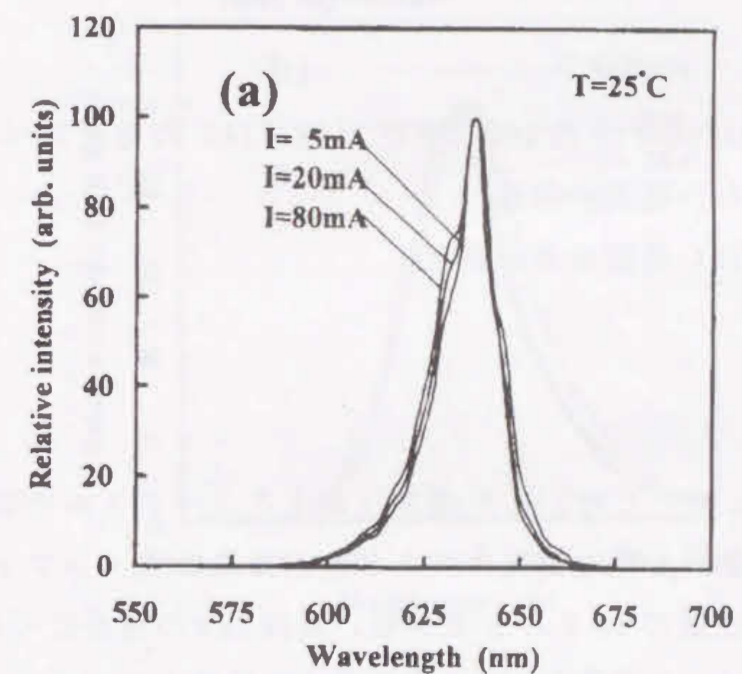


図 5 - 1 InGaN·SQW 構造緑色 LED の発光スペクトルの
(a) 電流依存性
(b) 周囲温度依存性

図 5 - 1 (a) で I_f の増加に連れて発光スペクトルがブルーシフトしていることがわかる。(b) では周囲温度の変化に対してスペクトルは変化していない。半導体のバンドギャップは温度上昇により一般的に小さくなるので発光スペクトルは長波長側にシフトするはずであるがそのような結果になっていない。同様に InGaN·SQW 構造青色 LED においても I_f 増加により発光スペクトルはブルーシフトし、周囲温度変化に対してはスペクトルの変化は見られなかった。図 5 - 2 に AlInGaP 赤色 LED (東芝 TLRH157P) の発光スペクトルの (a) 電流依存性、(b) 周囲温度依存性を示す。



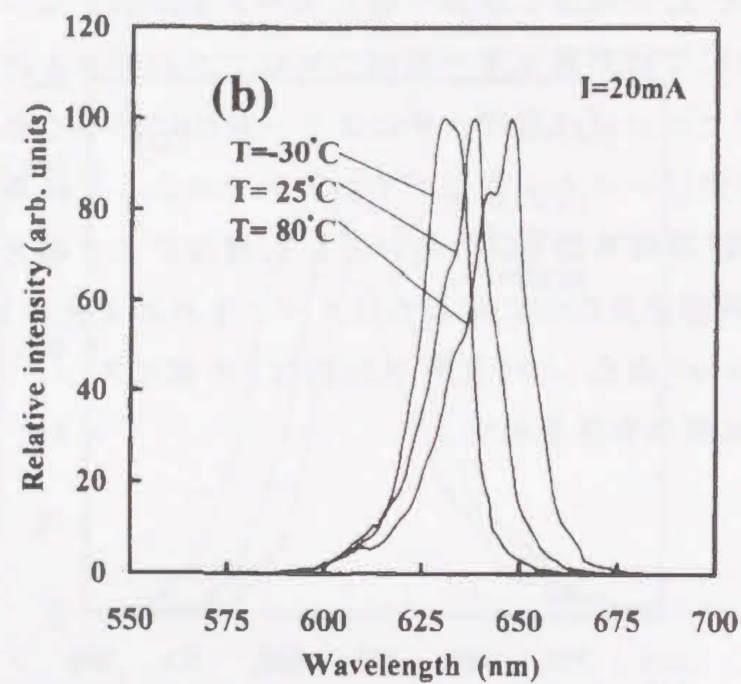


図 5 - 2 AlInGaP 赤色 LED (東芝 TLRH157P) の発光スペクトルの

(a) 電流依存性

(b) 周囲温度依存性

AlInGaP・LED においては、 I_f の増加に対するスペクトルの変化は見られなかった。周囲温度の上昇で発光スペクトルが長波長側へシフトする現象が見られた。InGaN 活性層の In モル分率が低い紫外 LED の場合についても調べた。図 5 - 3 に発光ピーク波長が 380nm の紫外 LED の発光スペクトルの (a) 電流依存性、(b) 周囲温度依存性を示す。

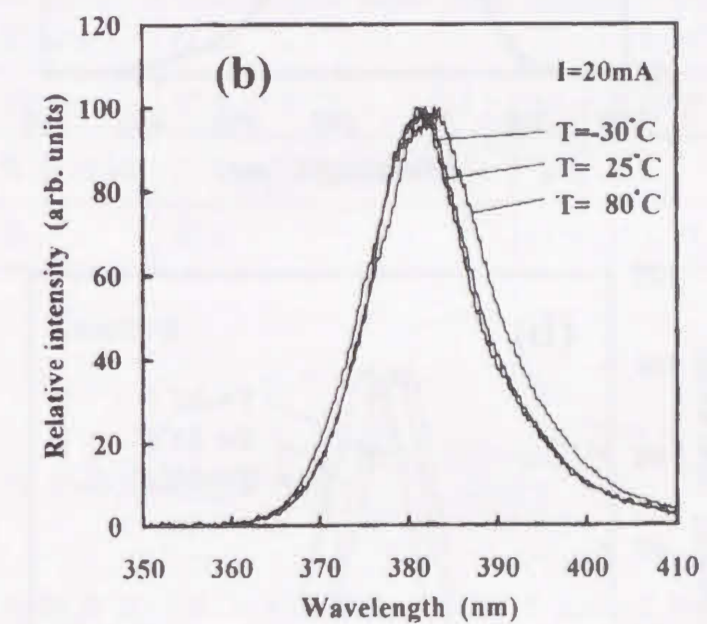
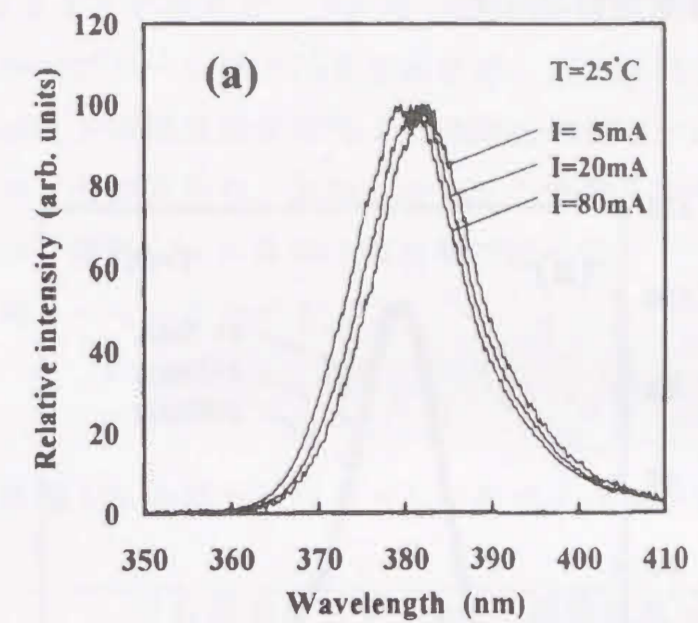


図 5 - 3 発光ピーク波長 380nm の紫外 LED の発光スペクトルの

(a) 電流依存性

(b) 周囲温度依存性

図 5 - 4 に発光ピーク波長が 375nm の紫外 LED の発光スペクトルの (a) 電流依

存性、(b)周囲温度依存性を示す。

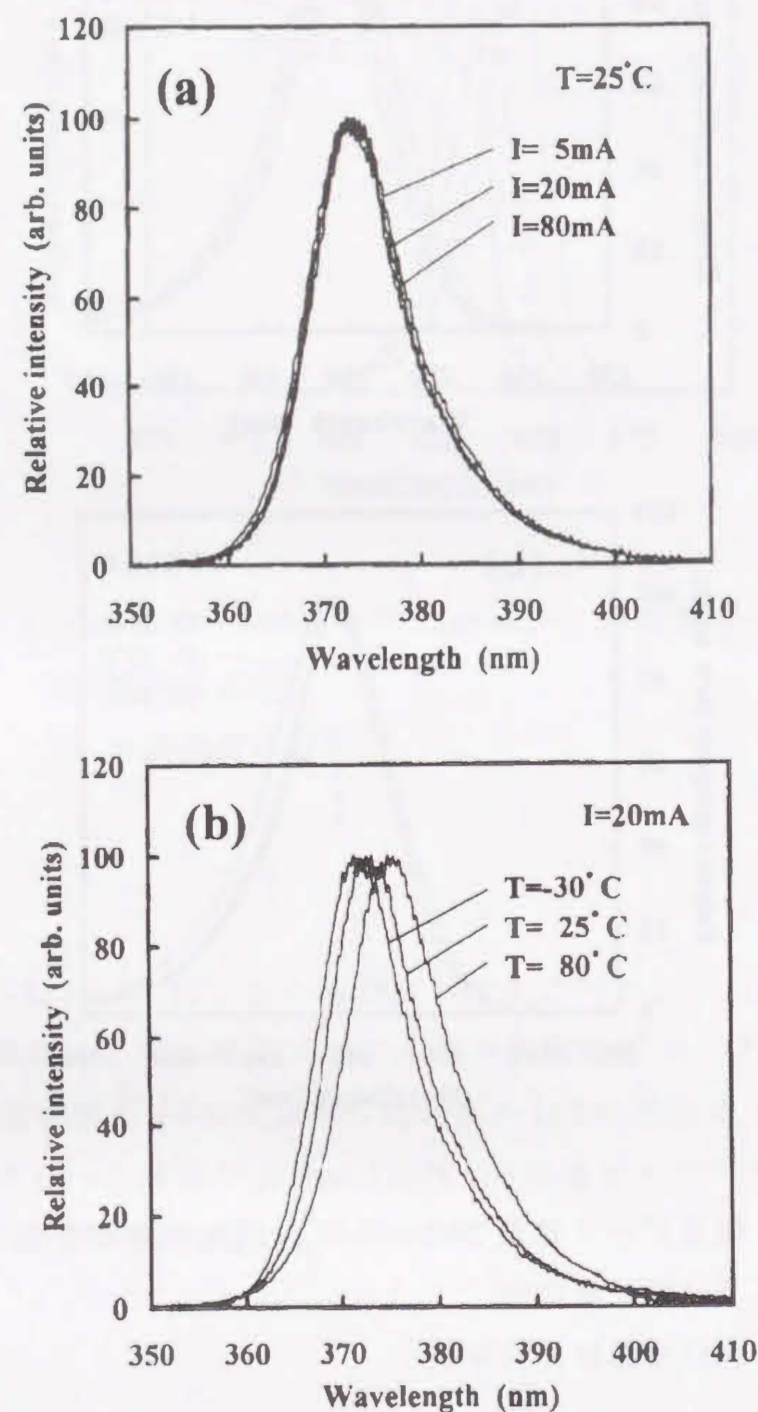


図 5 - 4 発光ピーク波長 375nm の紫外 LED の発光スペクトルの

(a)電流依存性

(b)周囲温度依存性

図 5 - 3 (a)に示すように発光ピーク波長 380nm の LED では、 I_f の増加に伴って発光スペクトルのブルーシフトが見られたが、375nm の LED ではスペクトルは変化しなかった。周囲温度依存性では 380nm の LED では温度上昇により極僅かなレッドシフトが見られ、375nm の LED では明らかなレッドシフトが確認された。なお、紫外 LED の詳細は第 6 章で述べる。

以上の結果を表 5 - 1 にまとめる。

表 5 - 1 各種 LED の発光スペクトルの電流及び周囲温度依存性

	I_f 増加に対する発光ピークのシフト	周囲温度上昇に対する発光スペクトル変化
InGaN - 375nm	なし	レッドシフト
InGaN - 380nm	ブルーシフト (少)	レッドシフト (少)
InGaN - 青及び緑	ブルーシフト	なし
AlInGaP- 赤	なし	レッドシフト

5 - 2 InGaN・LED の発光特性の考察

電流増加による発光スペクトルの変化の原因は InGaN 活性層内の In リッチ領域のバンドフィリングによると考えられるが、ここでは他の原因により発光スペクトルが変化していることも考えられるため、キャリア注入によるピエゾ電界のスクリーニングの効果を考える。ピエゾ電界を発生させる応力は、1) InGaN 活性層とその両側にあるクラッド層の格子定数の違い (窒化物層だけを考慮)、及び 2) サファイアとエピタキシャル層の熱膨張係数の違いと格子不整合 (エピタキシャル層全体と基板の間の作用)、により生じていると考えられる。まず、ピエゾ電界の見積もりをする。ウルツ鉱型結晶における歪みとピエゾ分極は(1)式で表される。

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad \dots\dots (1)$$

ここで P_i 、 e_{ij} 、 ε_{ij} はそれぞれ分極、ピエゾ定数、歪みである。添え字の x 及び y は a 軸方向、 z は c 軸方向とする。歪みの各要素は次式で表される。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} &= \frac{a_{clad} - a_{active}}{a_{active}} \\ \varepsilon_{zz} &= -\frac{2c_{13}}{c_{33}} \cdot \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{xy} &= 0 \end{aligned} \quad \dots\dots (2)$$

a_{clad} は無歪み状態のクラッド層の格子定数、 a_{active} は無歪み状態の InGa_N 活性層の格子定数、 c_{ij} はスティフネス定数である。まず、1) InGa_N 活性層とその両側にあるクラッド層の格子定数の違いによるピエゾ電界を求めた。ピエゾ定数、スティフネス定数は Bykhovski ら⁴⁾の報告データを用いた。モデルを簡略化するために、クラッド層は p 側、 n 側ともに GaN とする、GaN は格子変形せず InGa_N 活性層のみが歪んだ状態になる (a 軸方向に圧縮、 c 軸方向に伸びた状態)、という前提条件とした。活性層が In_{0.2}Ga_{0.8}N の場合、(1)(2)式によりピエゾ電界は $1.73 \times 10^8 \text{ V/m}$ となった。InGa_N 活性層の厚み 2.5nm では 0.43V の電位差となる。この値は波長換算すると 533nm \rightarrow 450nm の波長シフトが起こりうることを示す。一方、2) サファイアとエピタキシャル層の熱膨張係数の違いと格子不整合によるピエゾ電界は、GaN 及びサファイアの熱膨張係数、及び成長温度と室温の差 800℃を用いて 0.4mV が得られた。この値は波長換算すると 0.1nm 以下の波長シフト量になる。2) の場合、GaN とサファイアの格子不整合によるピエゾ電界の成分を見積もることができなかった。なぜなら格子不整合は貫通転位の発生によりいくらかが緩和されているためである。

しかし、成長後の試料がエピタキシャル層側が凸に反っている事実からエピタキシャル層全体が a 軸方向に圧縮されていることは容易に判る。InGa_N・LED の青、緑及び紫外 (380nm) においては、 I_f 増加に伴う発光スペクトルのブルーシフトが見られる。ピエゾ電界が印加されバンドが傾斜した活性層において、 I_f が小さい場合は、注入されたキャリアは伝導帯下端、価電子帯上端に空間的に分離して集中し、それらのトンネル効果による再結合により発光する。この状態を示すバンド図を図 5-5 に示す。

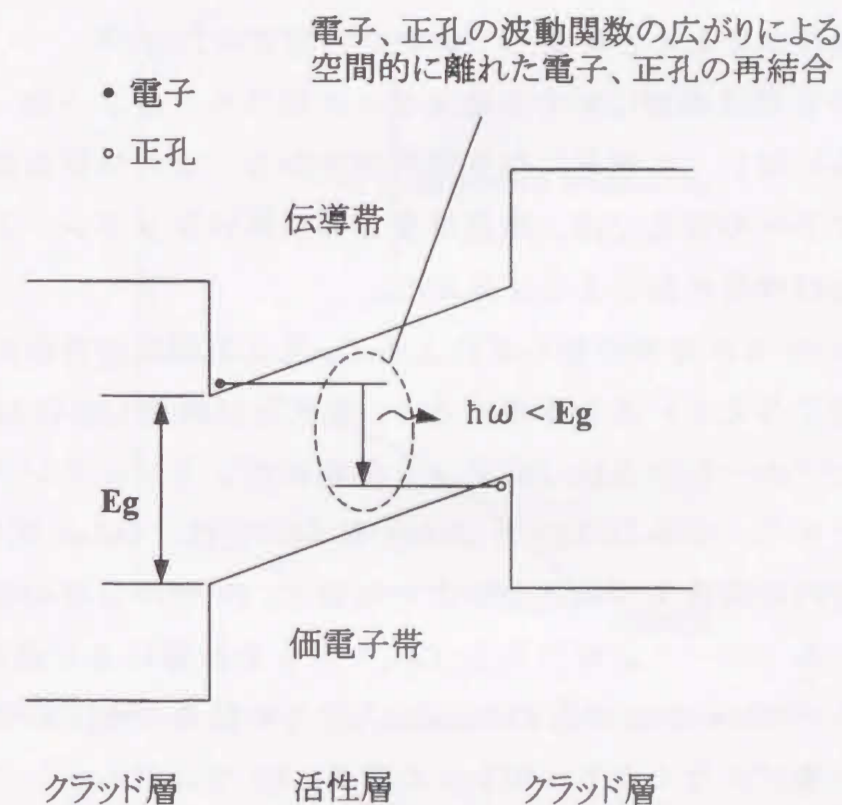


図 5-5 ピエゾ電界が存在する時の活性層バンド図

図に示されるように電界が印加された状態の活性層では、注入キャリア密度が小さい場合、バンドギャップより小さいエネルギーの発光が生じる。逆に I_f が大きい場合、注入されたキャリアによりピエゾ電界がスクリーニングされトンネル現象を伴わずに再結合できる。従って、 I_f 増加によるピーク波長シフトはピエゾ電界の注入キャリアによるスクリーニングの効果によると考えることができる。しかし紫外 (375nm) LED においては、ブルーシフトは観測されておらず、ピエゾ電界のスクリーニングによる波長シフトの説明には無理がある。また、電流-発光出力の直線性を考えると、 I_f 増加によりピエゾ電界がスクリーニングされるので I_f の増加に伴って発光出力はスーパーリニア的に増加するはずである。しかし 3 章の図 3-5 を見ると発光出力は I_f の増加につれてむしろサブリニア的に増加している。このことから発光特性にピエゾ電界がほとんど影響していないと考えられる。

表 5-1 から電流増加に対する発光ピークのブルーシフトは In モル分率が大きくなるに従って顕著になる傾向が分かる。また周囲温度上昇に対する発光スペクトルの変化では、周囲温度上昇に伴いレッドシフトを打ち消す方向に働く別の作用があるように見える。

InGaN 層の In モル分率の揺らぎによる In リッチ領域の存在がスペクトルの変化に影響を与えていると仮定すると、青色及び緑色 LED において I_f 増加に伴う顕著なブルーシフトは In リッチ領域のバンドフィリングにより発現したと説明できる。紫外 (375nm と 380nm) においては、InGaN 活性層の In モル分率は相対的に青色及び緑色 LED よりも低く、In モル分率の揺らぎが小さいと考えられる (ピーク波長から $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の x を計算により求めると 380nm では $x=0.056$ 、375nm では $x=0.038$ となる)。その結果 380nm の紫外 LED ではブルーシフト量が少なくなり、375nm の紫外 LED ではブルーシフトが見られなかったと説明できる。

次に周囲温度上昇に対する発光スペクトル変化について考察する。半導体のバンドギャップは温度上昇に伴い一般的に小さくなるので発光ダイオードの発光スペクトルは周囲温度上昇によりレッドシフトするはずである。AlInGaP 赤色 LED ではレッドシフトが確認された。InGaN 活性層を有する LED では青及び緑色 LED では波長シフトが見られなかった。この現象についても

InGaN 活性層の In モル分率の揺らぎで説明できる。In モル分率の揺らぎにより低バンドギャップ部が形成されている場合、InGaN 層全体から見ると状態密度の小さいバンドテイルが存在しているとみなせる。この状態を図 5-6 に示す。

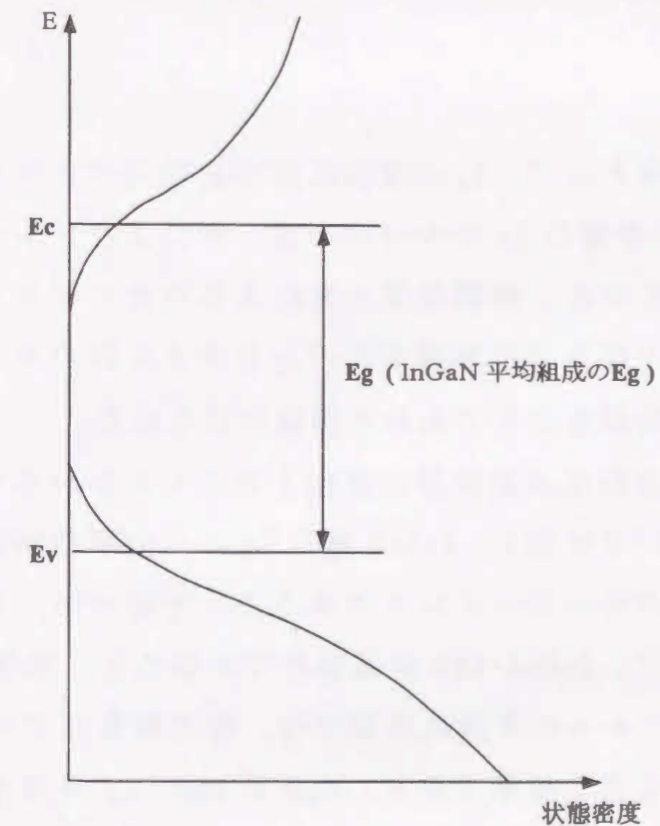


図 5-6 In モル分率の揺らぎによる InGaN のバンドテイル

周囲温度を上昇させた時、注入されたキャリアのエネルギー分布は高エネルギー側へ広がる。InGaN では状態密度の小さいバンドテイルがあるためキャリアのエネルギー分布の広がり AlInGaP (バンドテイルが無い) と比べてより広くなると考えられる。このように InGaN・LED は温度上昇によりバンド

ギャップが狭くなることと、それを相殺するキャリアの高エネルギー化によって発光スペクトルのシフトが観察されないと考えることができる。また、In モル分率が低いため In 組成不均一の程度が小さいと考えられる紫外 LED においては、バンドテイルの形成の度合いが微少であるため、温度上昇によるキャリア分布の変化が小さく 380nm の LED ではレッドシフト(少ない)、また 375nm の LED ではレッドシフトを示したと考えられる。

5-3 結言

InGaN・LED の特性として、 I_f の増加に伴う発光スペクトルのシフトについて検討し、InGaN 活性層の In モル分率の揺らぎによりブルーシフト現象が発現するという結論を得た。周囲温度上昇による発光スペクトルの変化においても、In モル分率の揺らぎが形成するバンドテイル部のキャリアが熱により高エネルギー側へ広がることであると結論付けられた。

前章において貫通転位が高密度に存在するにもかかわらず高効率な LED が得られる理由について検討し、InGaN 層の In モル分率の揺らぎによる注入キャリアの局在がそのキーポイントであることを述べた。本章の結論と前章の結論が示すように、InGaN・LED が高効率であること、発光スペクトルの I_f 依存性、発光スペクトルの周囲温度依存性、等の結果はすべて InGaN 層の In モル分率の揺らぎによる結果であり、GaN 系 LED により高品質な LED を作成するためには活性層に InGaN を用いることが必須条件であることが明らかになった。

参考文献

- 1) S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota and S. Nakamura: Appl. Phys. Lett. 70(1997) 2822
- 2) T. Mukai, M. Yamada and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 37(1998) L1358

- 3) T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 36(1997) L382
- 4) A. D. Bykhovski, V. V. Kaminski, M. S. Sur, Q. C. Chen and M. A. Kahn: Appl. Phys. Lett. 68(1996) 818

第6章 紫外 LED

6-0 緒言

GaN 系材料を用いた LED では、可視 LED でなく紫外発光の LED の可能性が考えられる。現在、紫外光源として水銀による発光デバイスが多く用いられているが、環境汚染の問題から水銀を用いない発光デバイスが求められている。本章では GaN 系 LED で紫外 LED の検討を行う。6-1 節では活性層に In モル分率の非常に低い活性層を用いた LED の作成と評価をする。6-2 節では貫通転位を少なくすることにより紫外 LED の発光効率を改善することについて述べる。

6-1 紫外 LED の作成と評価

本章では InGaN 活性層を用いた紫外 LED¹⁻³⁾について検討する。既に述べたように、青及び緑色では SQW 構造 InGaN・LED により高効率な LED が得られた。InGaN を活性層に用いた LED では、In モル分率を小さくすることで紫外発光を得ることができると考えられる。図 6-1 に紫外 LED のチップ断面図を示す。

n、p 両クラッド層は AlGaIn で作成した。その理由は、AlGaIn を用いなければ活性層へ注入されたキャリアを活性層に閉じ込めることができないためである。紫外 LED の InGaIn 活性層は In モル分率が非常に小さいのでバンドギャップエネルギーは GaIn と同程度である。すなわち、これより大きいバンドギャップを有する AlGaIn がクラッド層として適している。これまでに述べた青色及び緑色 InGaIn・LED では InGaIn 活性層は n-GaIn 層の上に成長されていた。紫外 LED では n-AlGaIn 層の上に InGaIn 活性層を成長する。本実験を進める過程において、n-AlGaIn 上に InGaIn を成長した場合、I-V 特性において漏れ電流が流れやすいことが判った。n-AlGaIn 層は n クラッド層であり、pn 接合を形

成する n 層ではない。したがって I-V 特性に影響しないはずである。I-V 特性に影響した理由は、n-AlGaIn の結晶性の影響を受け、InGaIn 層に欠陥（生成・再結合中心）が導入されたためと考えられる。漏れ電流は n-AlGaIn の Si ドーピング量に対応しており、Si 濃度を低く抑えることで漏れ電流を小さくすることができる。しかし、Si 濃度を低くすると発光出力が低くなり、漏れ電流と発光出力はトレードオフの関係であることが判った。本章の紫外 LED の作成においては漏れ電流が青色及び緑色 LED と同程度になるように Si 濃度を設定した。

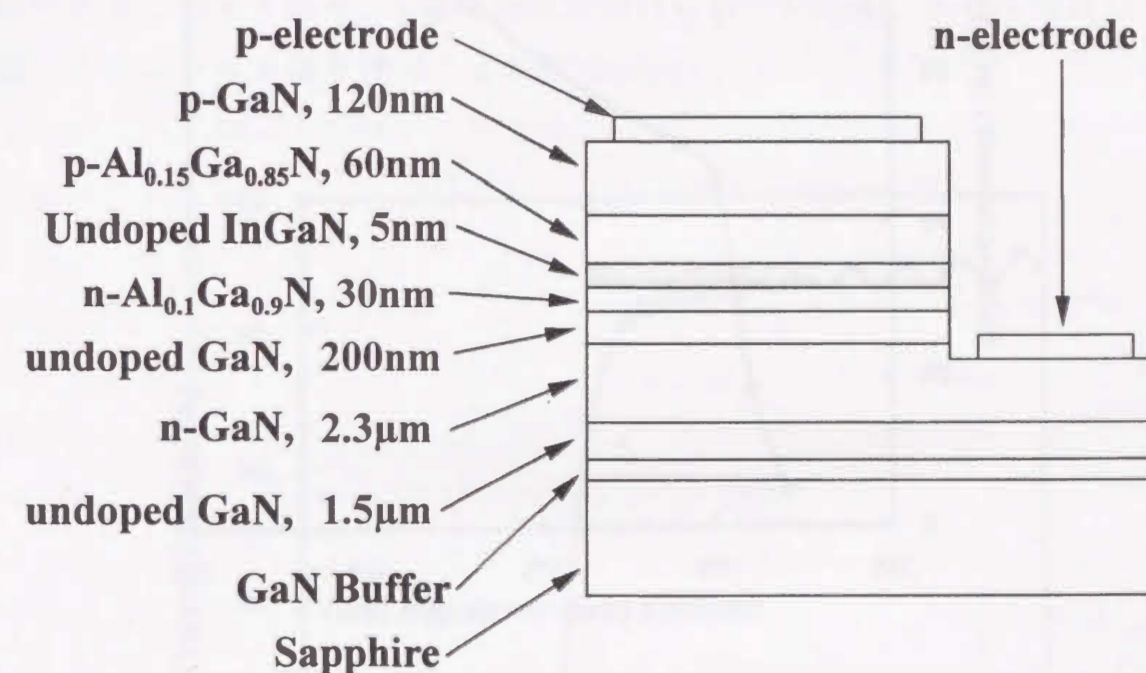


図 6-1 紫外 LED のチップ断面図（グレー部が活性層）

特性の評価は室温、直流で行った。作成した紫外 LED の特性は 20mA の I_f において発光ピーク波長 371nm、スペクトル半値幅 10nm、発光出力 5mW（外

部量子効率 7.5%) が得られた。 V_f は 3.6V であった。

InGaN 活性層を成長する時の TMI 供給量を変えることにより発光ピーク波長の異なる LED を試作し、その発光強度の変化を調べた。結果を図 6-2 に示す。

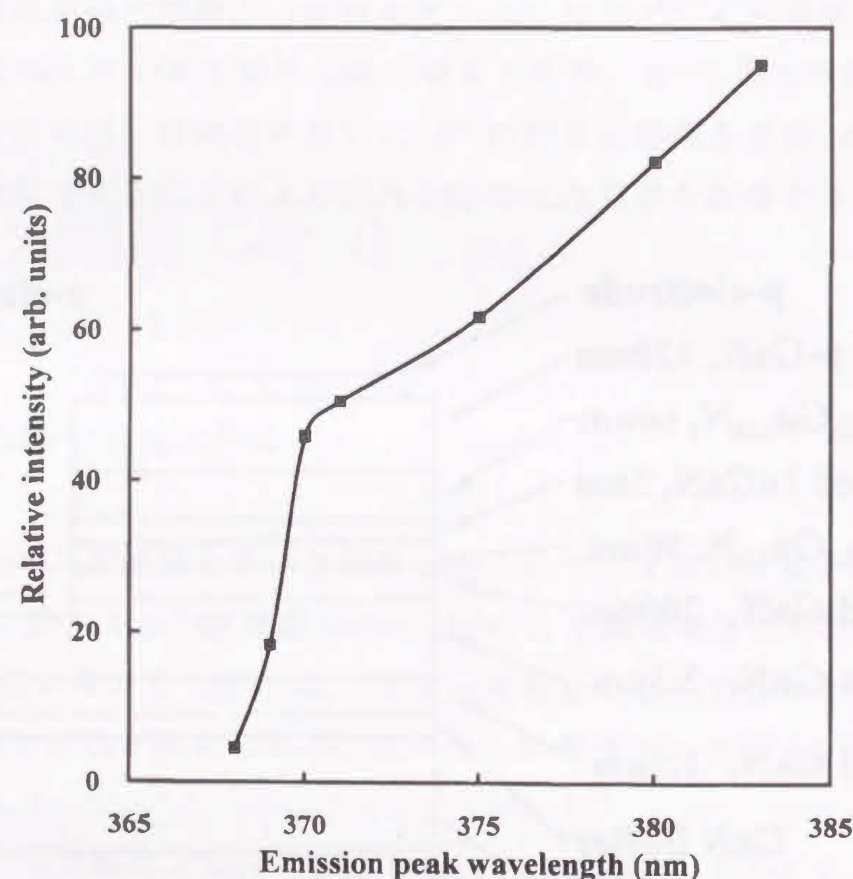


図 6-2 紫外 LED の発光ピーク波長と発光強度の関係

図 6-2 において最も短波長の 368nm の LED では、活性層成長中 TMI を供給しておらず活性層は GaN である。活性層成長時の TMI 供給量を多くするほど波長が長くなっている。発光波長が 383nm から短波側へ行くに従って発

光強度が弱くなることが判った。この現象は、InGaN 活性層の In モル分率が小さくなるに連れ InGaN 層の組成不均一が小さくなり、In リッチ領域が作るポテンシャルの谷が浅くなるために生じると考えられる。すなわち、注入キャリアの局在が弱くなり、転位により形成される非発光再結合中心にキャリアが捕まりやすくなるというモデルが考えられる。370nm 付近を境界にそれより短波長域では発光強度は更に急激に弱くなった。これについては GaN による自己吸収⁴⁾が考えられるので GaN の透過率の分光特性を調べた。サファイア基板上に 4 μ m のアンドープ GaN を成長した試料を作成し、その分光透過率を測定した。³⁾ 図 6-3 に結果を示す。370nm 付近を境に短波長側では透過率が急激に低くなっている。この結果から図 6-2 において 370nm 以下の波長で発光強度が急激に低くなった原因は p-GaN コンタクト層における自己吸収であると考えられる。(電極金属が設けられている層、n-GaN 層及び p-GaN 層、をコンタクト層と呼ぶことにする。)

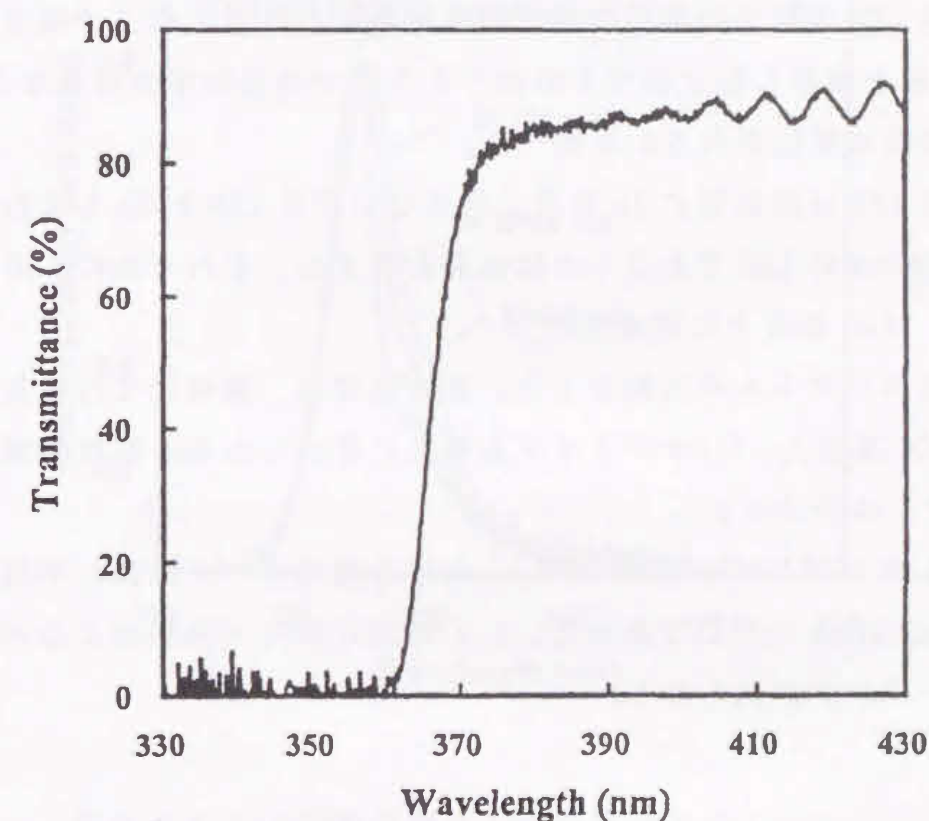


図 6-3 サファイア基板の上に成長した GaN (4 μ m) の透過率の分光特性

発光スペクトルの I_f による変化、周囲温度による変化は既に 5 章で結果を示した。 I_f 増加に伴う発光ピーク波長のブルーシフトは 380nm 以上のピーク波長の LED で確認された。375nm 以下のピーク波長の LED ではピークシフトは見られなかった。この波長領域では活性層の In モル分率が小さいため、発光機構はバンド間発光が支配的になるためと考えられる。

6-2 ELOG 基板を用いた紫外 LED の作成と評価

紫外 LED は、発光ピーク波長が短波長になるほど効率が低くなることを既示した。発光効率が低くなる理由として In モル分率の揺らぎが無くなってくる、GaN による自己吸収の影響が顕著になってくることを前節で指摘した。In モル分率の揺らぎが無くなってくるにより貫通転位による非発光再結合中心での再結合成分が増加する。すなわち貫通転位密度を低減することで紫外 LED の発光効率が改善されると考えられる。そこで第 4 章で述べた ELOG 基板を使用し転位密度を低減する方法で発光効率改善がなされるか、また他の特性に変化が有るかを調べた。

作成した LED は活性層に In を全く含まない紫外 LED と In を含む発光ピーク波長が 380nm の LED である GaN 活性層を有する。それぞれの LED はサファイア基板、ELOG 基板上に作成した。

まず発光スペクトルの比較をした。測定は室温、直流にて行った。図 6-4 に (a)ELOG 基板上、(b)サファイア基板上に作成した GaN 活性層紫外 LED の発光スペクトルを示す。

両方の LED において、20mA の I_f における発光ピーク波長、半値幅はそれぞれ 360nm、10nm と同じであった。 I_f の増加に伴って発熱によるバンドギャップナローイングが見られる。

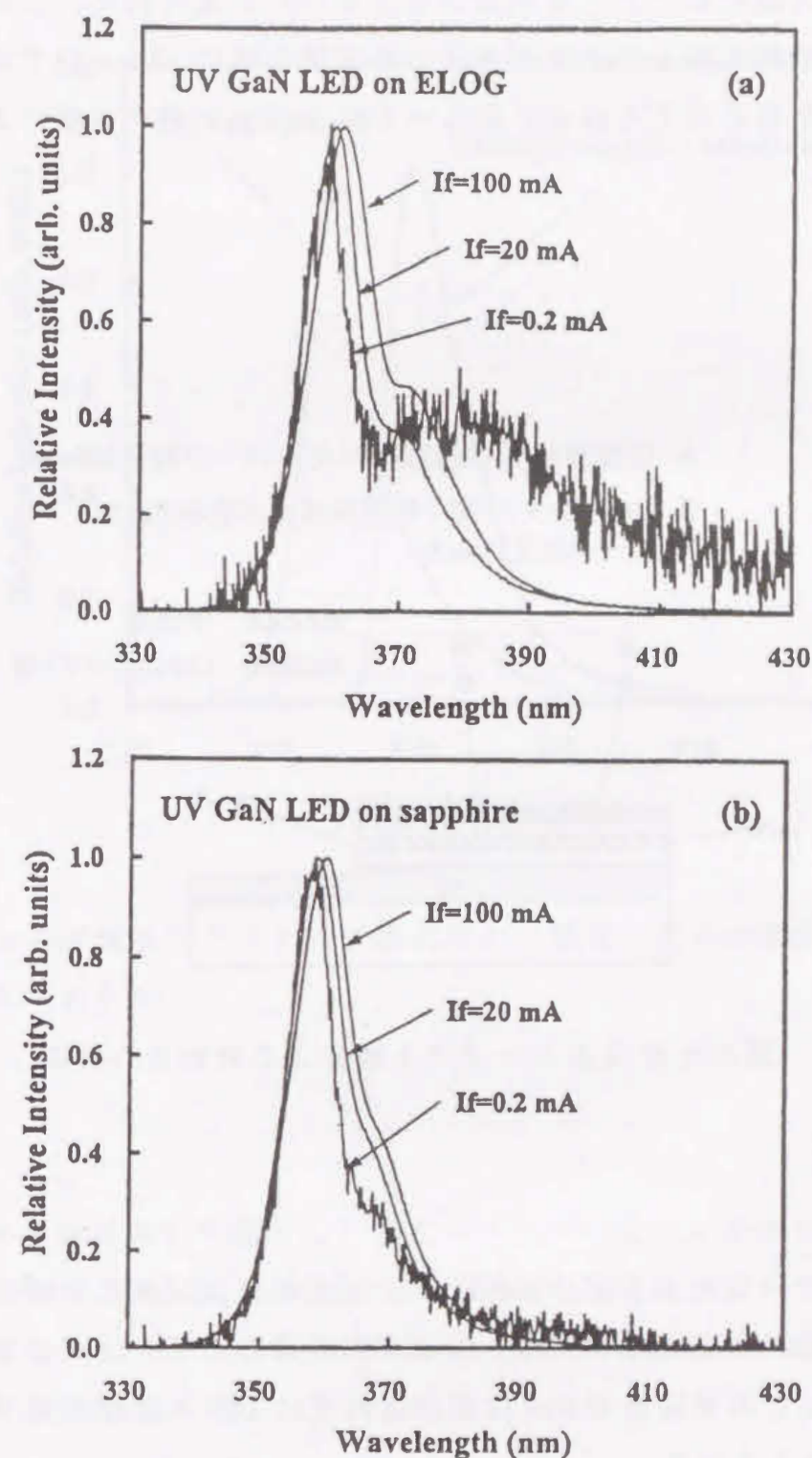


図 6-4 GaN 活性層紫外 LED の発光スペクトル
(a)ELOG 基板上に作成
(b)サファイア基板上に作成。

370nm 付近に別のピーク（またはショルダー）が見られた。このピークは活性層からの放射光が p-GaN コンタクト層を通る時に 370nm 以下の短波成分が吸収されたためと考えられる。図 6-5 に GaN コンタクト層による放射光の吸収を示す。

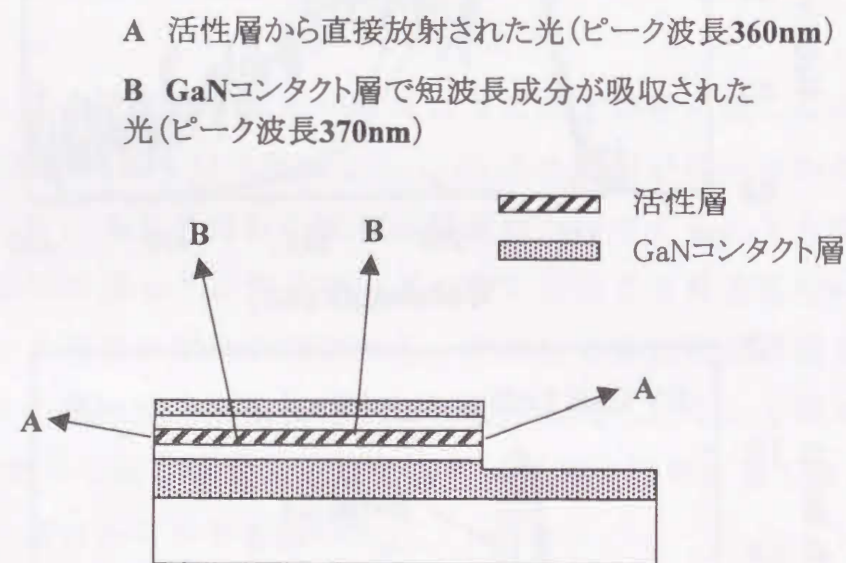


図 6-5 GaN コンタクト層による放射光の吸収

図 6-3 で示したように、370nm 以下では GaN コンタクト層による吸収が大きい。360nm の発光ピークは、チップ作成時にエッチングして露出した活性層の側面からの光放射で GaN に吸収されずに LED 外に出た光（図 6-5 の A の光）と考えられる。

図 6-6 に p-GaN 側及びサファイア基板側から測定した発光スペクトルを示す。

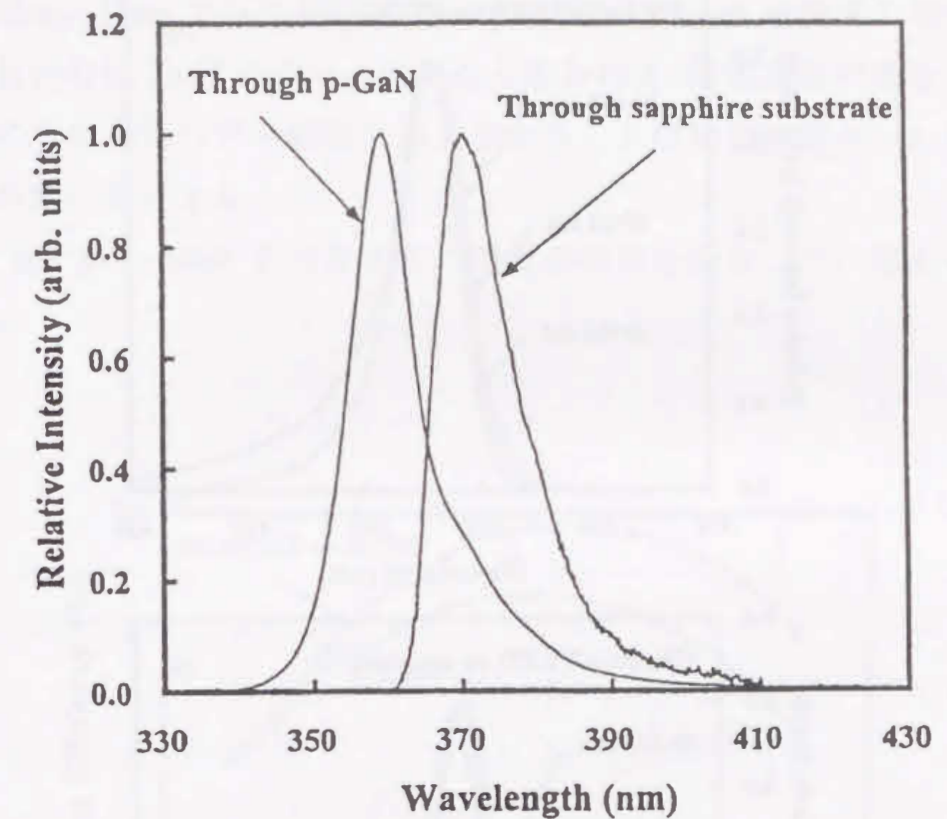


図 6-6 p-GaN 側及びサファイア基板側から測定した GaN 活性層 LED の発光スペクトル

サファイア基板側から測定した発光スペクトルでは n-GaN コンタクト層による吸収のため 370nm 以下が吸収され 370nm のみに発光ピークがあった。すなわち、図 6-4 の二つのピークは図 6-5 の A、B の光が合成されたためであると考えられる。

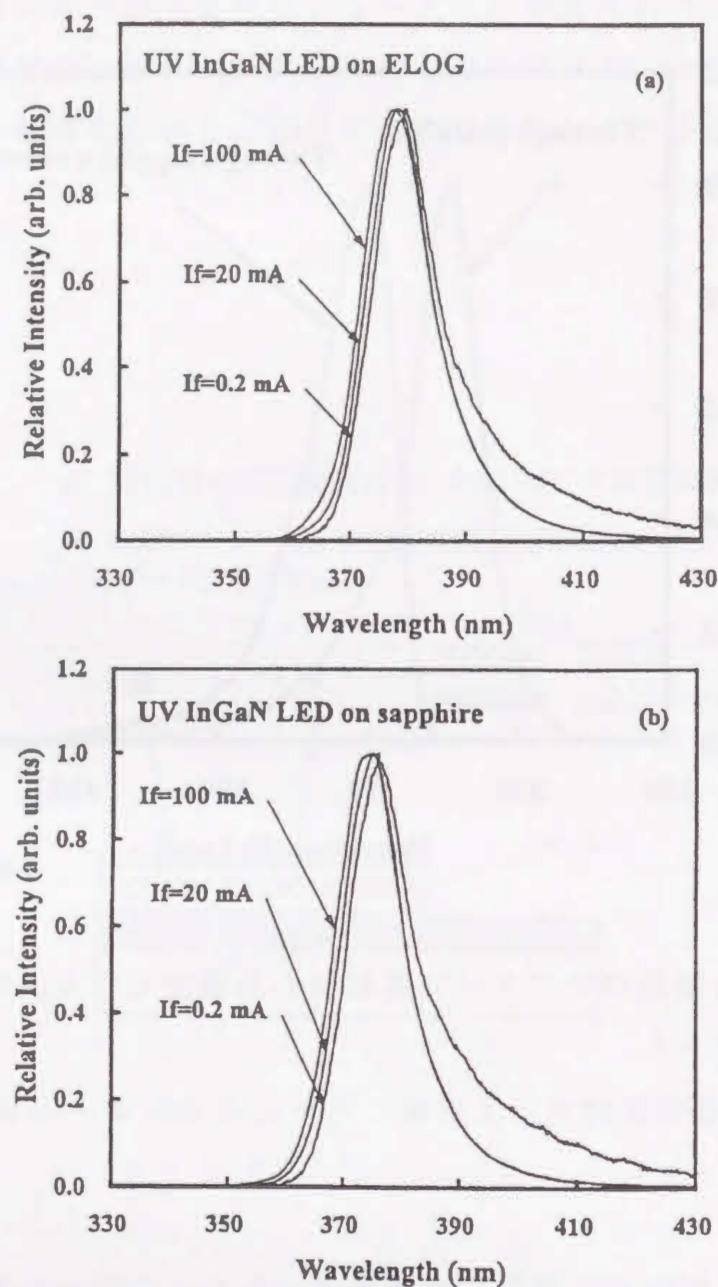


図 6-7 InGaN 活性層紫外 LED の発光スペクトル
(a)ELOG 基板上に作成
(b)サファイア基板上に作成。

図 6-7 に (a)ELOG 基板上、(b)サファイア基板上に作成した InGaN 活性層

紫外 LED の発光スペクトルを示す。発光ピーク波長、スペクトル半値幅はそれぞれ 380nm、13nm であり違いは見られなかった。GaN 活性層の場合と比べ半値幅が広いのは In 組成不均一によると思われる。転位密度の異なる基板を使用したにもかかわらず半値幅が同じであることは転位密度と In 組成不均一は関係が無いといえる。

I_f を 0.2mA から 50mA まで変えて外部量子効率を測定した。図 6-8 に結果を示す。

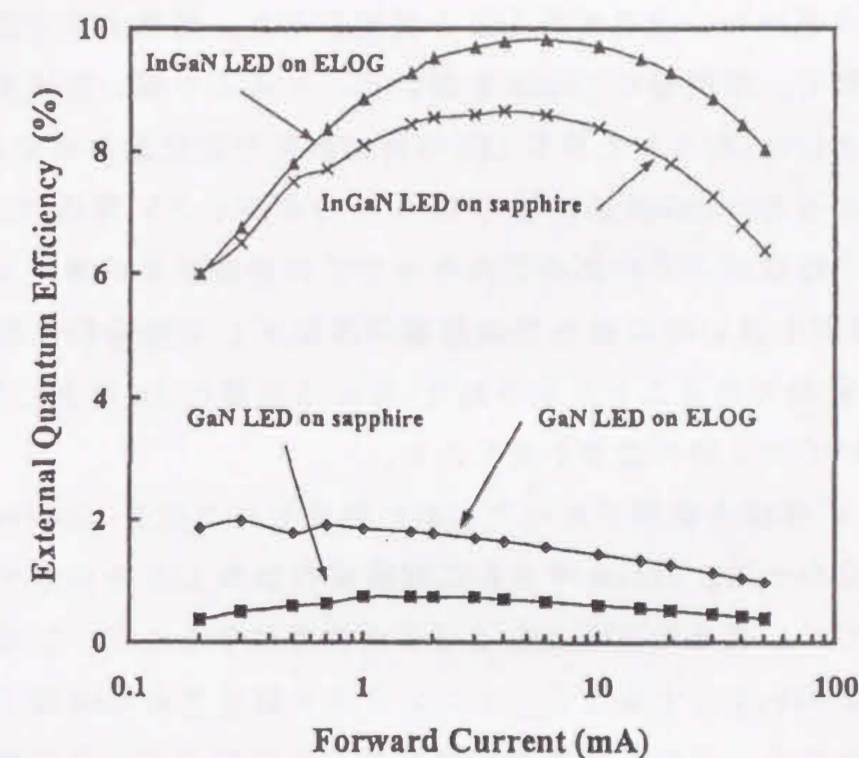


図 6-8 ELOG 基板、サファイア基板上に成長した GaN 及び InGaN 紫外 LED の外部量子効率と I_f の関係

20mA の I_f において、GaN 活性層紫外 LED では ELOG 基板を用いた場合、サファイア基板を用いた場合より約 2 倍の外部量子効率を得られた。InGaN 活

性層の場合、ELOG 基板使用による発光効率改善は 20%程度であった。380nm の発光ピークの InGaN 紫外 LED では InGaN 層の In モル分率の揺らぎが有り、注入キャリアの局在が有るため 20%程度の効率改善となったと考えられる。

このように ELOG 基板を用いて紫外 LED を作成することで発光効率が約 2 割改善された。発光スペクトルには影響しないことが判った。

6-3 結言

本章で GaN 系材料による紫外 LED の検討をした。前章までで得た結論に矛盾すること無く、活性層に InGaN を用いることにより高い発光出力が得られることが示された。得られた紫外 LED の発光波長と発光出力はそれぞれ 372nm 及び 5mW であった。InGaN 活性層の In モル分率が小さい時には、InGaN 層の組成不均一の程度が小さいため注入キャリアの局在効果が薄いためである。In モル分率が小さい時の発光効率改善の方法として貫通転位密度が小さい ELOG 基板が有効であることが示された。特に活性層に In を全く含まない GaN 活性層においては 2 倍の改善が見られた。

紫外 LED の作成の動機であった水銀の発光ピーク波長 (365nm) では高効率が得られなかった。365nm やさらに短波長の紫外 LED を作成するための必要条件として、1)貫通転位をできる限り低密度にすること、2)活性層材料を GaN あるいは AlGaIn にすること、3)コンタクト層を含め GaN 層を用いないこと、が考えられる。しかし、本研究ではこれらの解決すべき問題点が明らかにされたが、その実現には至らなかった。これらは今後の課題である。

参考文献

- 1) T. Mukai, D. Morita and S. Nakamura: J. Cryst. Growth 189/190(1998) 778
- 2) T. Mukai, M. Yamada and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 38(1999) 3976
- 3) T. Mukai and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 38(1999) 5735

- 4) M. Mayer, A. Pelzmann, C. Kirchner, M. Schauler, F. Eberhard, M. Kamp, P. Unger and K. J. Ebeling: J. Cryst. Growth 189/190(1998) 782

第7章 GaN系LEDの長波長化

7-0 緒言

本章では InGaN・LED の長波長領域の LED について検討する。緑色より長波側では応用において二つの重要な色が有る。一つは交通信号における“黄色”（本研究ではこの色をこはく色と表現している）と、もう一つは光の三原色としての“赤”である。また将来においては、光通信分野において、プラスチック光ファイバー（POF）を用いた近距離通信に InGaN・LED を用いられることが考えられる。その背景として、POF の材料の一つにポリメチルメタクリレート（PMMA）が有り、この材料では光減衰率の極小が 570nm 付近に有る。しかし従来の AlInGaP や GaP 材料では 570nm の波長の高出力 LED が無いため InGaN・LED が POF 通信の光源として有望と考えられる。7-1 節ではこはく色 InGaN・LED、7-2 節では赤色 InGaN・LED について述べる。

7-1 こはく色 InGaN・LED の作成と評価

図 7-1 にこはく色 InGaN・LED のチップ断面図を示す。

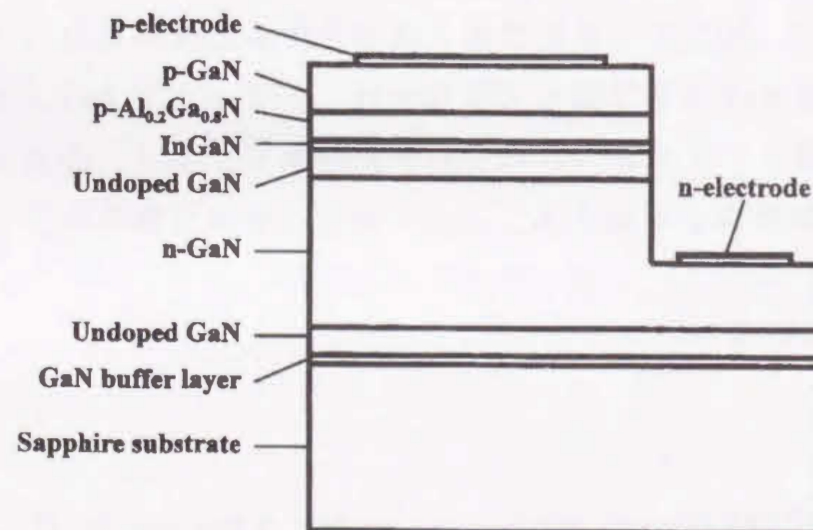


図 7-1 こはく色 InGaN・LED のチップ断面図

n-GaN と InGaN 活性層の間に有るアンドープ GaN は電流拡散層として設けた。また GaN コンタクト層の Si ドープ量をこれまで述べてきた LED より多くして抵抗率をおよそ $6.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ とした。コンタクト層の抵抗率を小さくすることは GaN 系 LED の順方向電圧を低くするために有効である。GaN 系 LED では絶縁物であるサファイアを基板として用いるため、p 及び n 電極の両方を上側（エピタキシャル層側）に設置する必要がある。そのため電流は n 電極から横方向に流れる部分（図 7-2 の A の部分）がある。この部分の電圧降下成分が無視できないほど大きいためである。図 7-2 に n 電極付近の拡大図を示す。

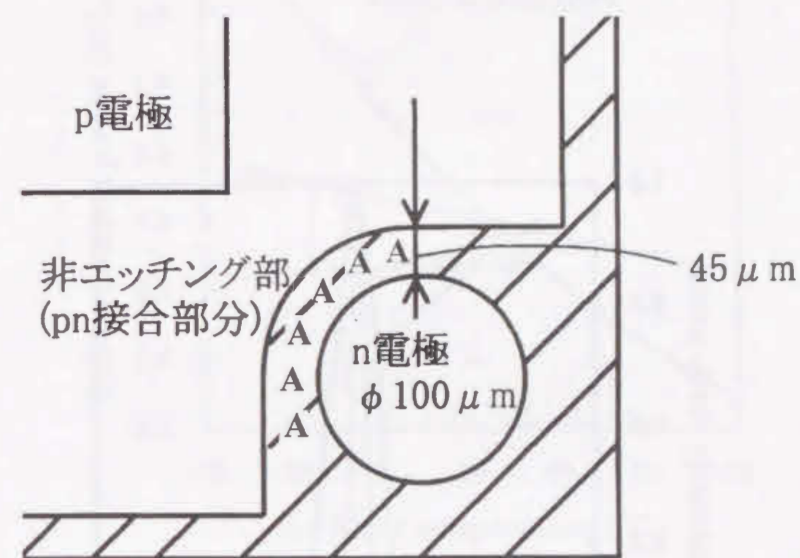


図 7-2 n 電極付近の拡大図

本図において、斜線部がエッチングにより n-GaN が露出した部分である。n-GaN が露出した領域のうち、A の部分が横方向に電流が流れる部分である。

抵抗率 $6.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、n 電極の左上円弧部の長さ $160 \mu\text{m}$ 、n 電極と非エッチング部の距離 $45 \mu\text{m}$ 、エッチング後の n-GaN の残りの厚み $3 \mu\text{m}$ から、横方向に電流が流れる部分の抵抗値は約 6Ω と見積もられる。従って、この部分の $I_f=20\text{mA}$ における電圧降下は 0.12V である。この様に、np 両電極を上面から取る GaN 系 LED の場合、この部分の抵抗率を低くすることは、順方向電圧を低くすることに大きな効果があることが判る。

3-1 節で述べた方法と同様にチップ作成、ランプ作成を行った。特性の評価は同一波長において実用化されている AlInGaP 材料のこはく色 LED (Hewlett Packard 社: HLMP-DL32) と比較しながら行った。室温、直流 20mA の I_f において発光出力は 1.4mW 、 V_f は 3.3V であった。AlInGaP・LED では 0.7mW の発光出力、 1.95V の V_f であった。作成したこはく色 InGaN・LED の発光スペクトルを図 7-3 に示す。

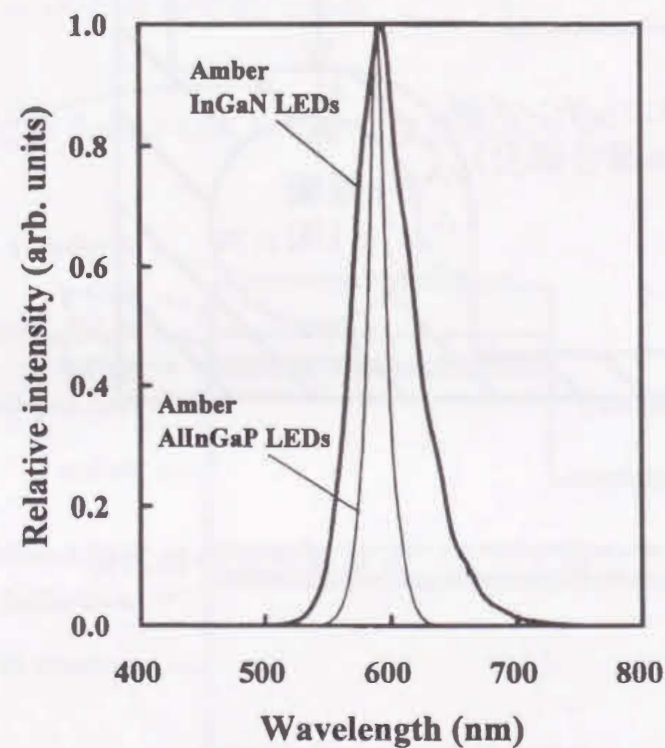


図 7-3 こはく色 InGaN・LED 及び AlInGaP・LED の発光スペクトル

比較のため、こはく色 AlInGaP・LED の発光スペクトルを図中に示してある。発光ピーク波長は InGaN が 594nm 、AlInGaP が 591nm であった。スペクトル半値幅は InGaN が 50nm 、AlInGaP が 17nm であった。InGaN・LED のスペクトル半値幅が AlInGaP の半値幅より広いが、目視においては色相の違いを判別できなかった。

発光出力の温度依存性を周囲温度を -35°C から $+80^\circ\text{C}$ まで変えて調べた。結果を図 7-4 に示す。発光出力は 25°C で 1 に正規化した。

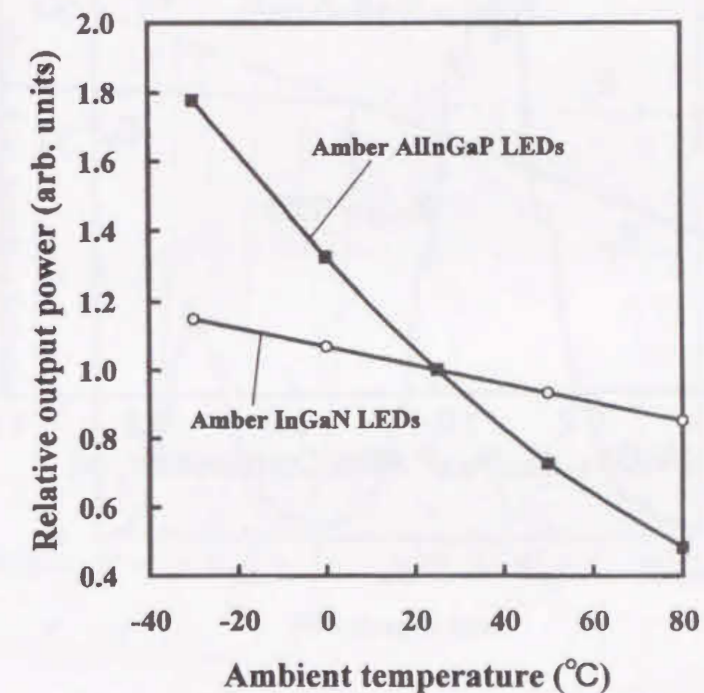


図 7-4 こはく色 LED の発光出力と周囲温度の関係

周囲温度を 25°C から 80°C まで上昇させた時 InGaN・LED は 25°C の時の 90% の発光出力であった。一方 AlInGaP・LED では 50% の発光出力であった。こはく色 AlInGaP・LED の発光出力が周囲温度上昇に伴い大きく低下する原因は、

活性層とクラッド層のバンドオフセットが小さいためキャリアが活性層からクラッド層へオーバーフローしているためと考えられる。²⁾これは、AlInGaP・LEDのクラッド層が $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ であるため、バンドギャップが最大になる $x=1$ の場合においても十分なキャリア閉じ込めができないということで、AlInGaP・LEDにおいては避けられない問題である。図7-5に $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の x とバンドギャップエネルギーの関係を示す。

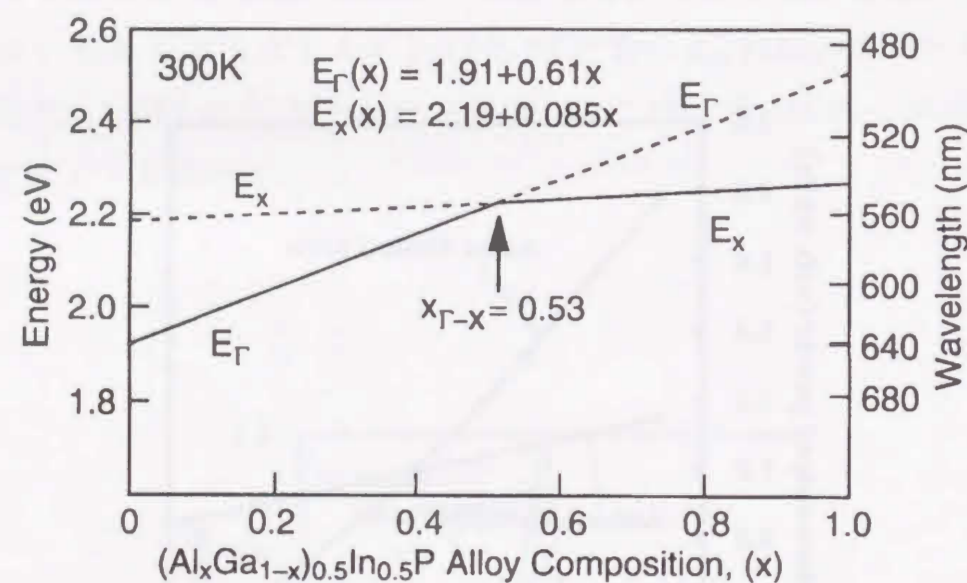


図7-5 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の x とバンドギャップエネルギーの関係

図7-4の特性となるのはAlInGaPの材料物性によることが明白である。このように同一波長のAlInGaPこはく色LEDと比べ周囲温度特性においてこはく色InGaN・LEDは優位な特性が得られることが判った。

7-2 赤色InGaN・LEDの作成と評価

InGaN活性層を有するLEDではそのInモル分率を高くして(最極端な場合

InN) 赤色領域のLEDを作成できると考えられる。InNのバンドギャップは 1.89eV ³⁾であるので波長換算すれば 656nm である。InGaN・LEDの長波長化として赤色LED⁴⁾の作成を検討した。

エピタキシャル層の構成は前節で作成したこはく色InGaN・LEDと同じで、InGaN活性層のInモル分率のみを高くした。特性の測定は室温、直流で行った。20mAの I_f における発光スペクトルを図7-6に示す。

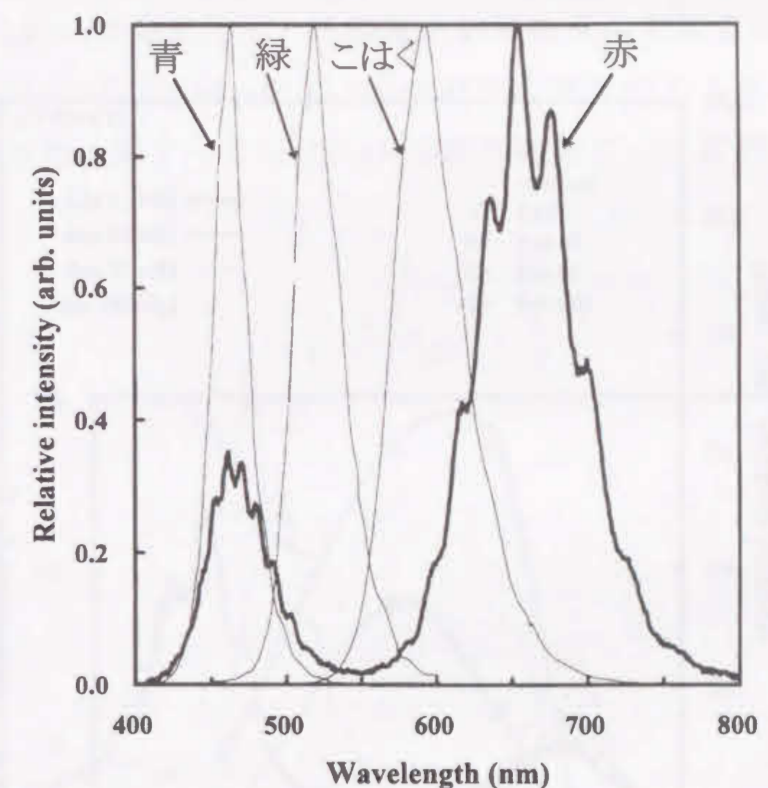


図7-6 赤色InGaN・LEDの発光スペクトル(太線)

作成した赤色InGaN・LEDの発光ピーク波長は20mAの I_f において 660nm (1.88eV)、10mAの I_f において 680nm (1.82eV)とInNのバンドギャップエネルギー(1.89eV)と同程度以下の値が得られた。図7-6に細線で示されたスペクトルは青、緑及びこはく色InGaN・LEDのもので、これらは、InGaN活性層のInモル分率が長波長ほど高い。このようにInモル分率を連続的に

高くした LED のスペクトルにおいて発光ピーク波長は連続的に長くなり、またスペクトル半値幅も連続的に広がっている。このように、作成した赤色 InGaN・LED の発光はバンド間遷移によるものであると考えられる。赤色発光の他に 470nm にピークを持つ発光が観察された。InGaN 活性層の相分離⁵⁾による低 In モル分率領域からの発光であると推測できるが、現在のところ詳細は判っていない。

図 7-7 に I_f を変えた時の発光スペクトルを示す。

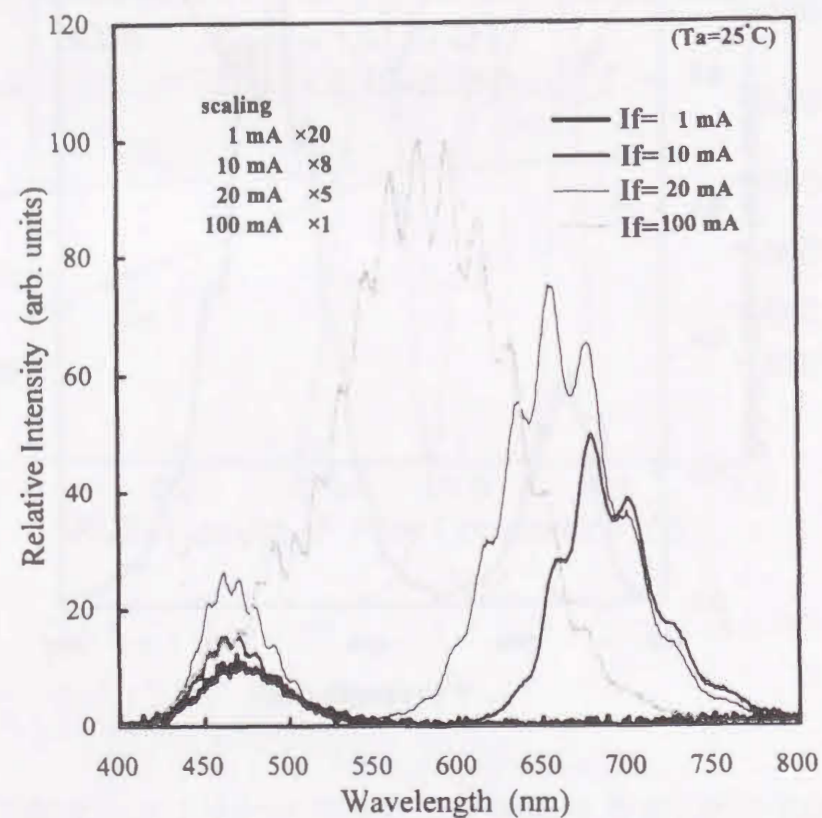


図 7-7 赤色 InGaN・LED の I_f を変えた時の発光スペクトル

I_f を 10mA、20mA、100mA と増加させるにつれてブルーシフトが見られた。また、1mA において赤色発光が見られなかった。この原因として、a) 赤色発光をする In リッチ領域にキャリアが注入されていない、b) キャリア注入はされ

ているが発光しない、の二つが考えられる。a) の場合、InGaN 活性層の相分離に配向性があり、pn 接合から遠い側に In リッチ領域が形成されていることが考えられる。しかし、薄い活性層内でキャリア拡散が起きるはずであるので赤色発光は少なからず観測されるはずである。よって、b) のキャリア注入は起きているが発光していないと考える方が無理が無い。第 2 章で述べたように、In モル分率が高くなると InGaN の結晶性は悪くなる。すなわち、In リッチ領域に非発光再結合中心が非常に多く存在し、低 I_f において発光しないと考えられる。

20mA の I_f における発光出力、外部量子効率はいずれも 0.3mW、0.8%であった。同一波長における AlGaAs や AlInGaP 材料の発光出力より約一桁低い値しか得られなかった。図 7-8 に InGaN・LED の発光ピーク波長と外部量子効率の関係を示す。

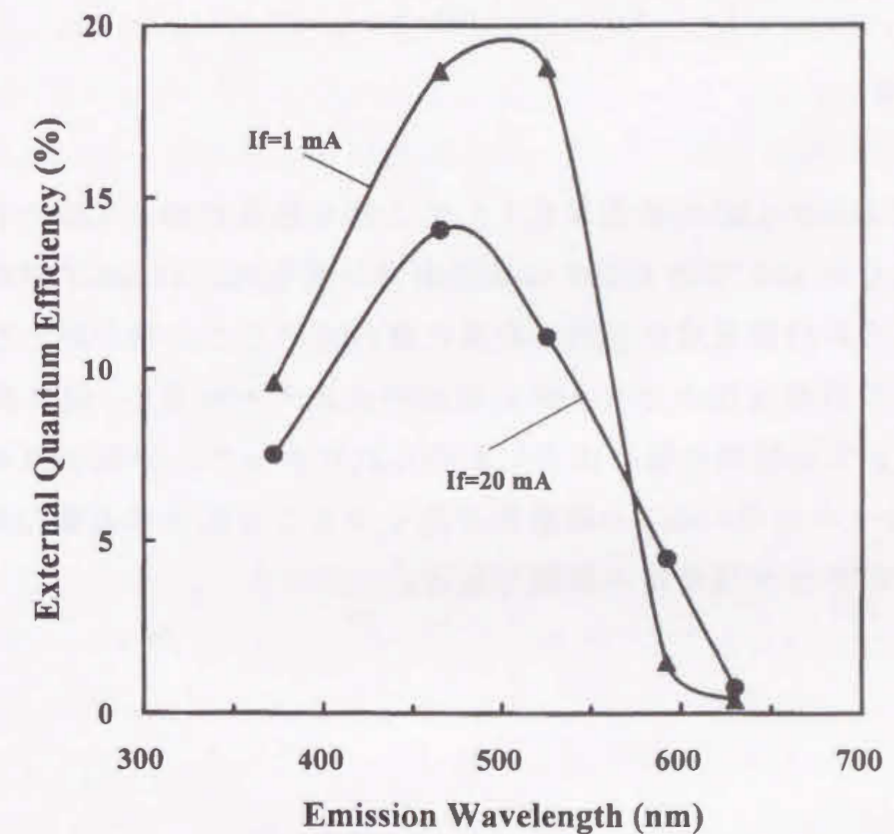


図 7-8 InGaN・LED の発光ピーク波長と外部量子効率の関係

発光ピーク波長が 500nm 以上では発光効率の低下が顕著に見られる。短波長側の効率低下は第 6 章で述べたように In モル分率の揺らぎが少なくなるためと考えられる。長波側での効率低下の原因について考察する。まず、ピエゾ電界の影響を考える。InGaN 活性層の In モル分率が高くなることで、歪みが大きくなり、ピエゾ電界が大きくなることが考えられる。この状態では活性層に注入された電子と正孔はピエゾ電界により空間的に分離され、発光効率が低下する。 I_f が増加した時、活性層内はキャリアでスクリーニングされるので、発光効率が高くなる。こはく色及び赤色 LED では I_f が 1mA の時よりも 20mA の時の方が発光効率が高い。従って、ピエゾ電界の影響により長波長領域で発光効率が下がったという解釈は定性的には矛盾しない。他の原因として、長波長領域では InGaN の結晶性が悪いということが考えられる。In モル分率が高くなるに従い良質の InGaN 成長が困難になるため点欠陥等による非発光再結合中心が増加した可能性も考えられる。

7-3 結言

本章では InGaN・LED の長波長化としてこはく色及び赤色 LED を作成し評価した。こはく色 LED では 1.4mW の発光出力が得られ、AlInGaP 材料の LED と比べ発光出力の周囲温度依存性が非常に優れていることが明らかとなった。

赤色 LED では発光出力は 0.3mW と他材料に比べ一桁低く、他波長の InGaN・LED と比較しても極端に低い出力しか得られなかった。赤色 LED の発光効率改善は高 In モル分率 InGaN の結晶性を良くすることにより可能であると考えられる。このテーマは今後の課題である。

参考文献

- 1) T. Mukai, H. Narimatsu and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 37(1998) L479
- 2) F. A. Kish and R. M. Fletcher: AlInGaP Light-Emitting Diodes, eds. G. B.

Stringfellow and M. G. Craford(Academic Press, San Diego, 1997)
Semiconductors and Semimetals Vol. 48, Chap. 5, 149

- 3) S. Strite and H. Morkoc: J. Vac. Sci & Technol. B10(1992) 1237
- 4) T. Mukai, M. Yamada and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 38(1999) 3976
- 5) I. Ho and G. B. Stringfellow: Appl. Phys. Lett. 69(1996) 2701

第8章 結論

本研究において、GaN系材料を用いて実用化可能な多色の高効率LEDを作成し、作成したLEDの特性を明らかにした。検討したLEDの発光色は青色をはじめとして緑色、こはく色、赤色、および紫外である。特性研究として、InGaN活性層を有するLEDの特徴的現象である波長シフト現象の原因、発光効率と転位の関係、について検討し、結論が得られた。以下に本研究の成果を章毎にまとめる。

第2章

1. ツーフローMOCVD装置を用い、低温成長GaNバッファ層の上にGaNを成長することにより、ピットやヒロック(hillock)の無い平滑な成長表面を有するGaN膜が得られた。アンドープGaNの残留キャリア濃度は $3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ と非常に低濃度が得られた。
2. GaNの伝導型制御では、n型のドーパントにSi及びGeを用いることで $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ の範囲で制御可能であることが判った。ただしGeを用いた時に高キャリア濃度においてピットの発生が見られた。p型GaNではMgをドーパしたGaNを N_2 雰囲気中で 400°C 以上の熱処理をすることにより低抵抗なp-GaNが得られることを見いだした。また、MgドーパGaNが高抵抗になる原因として原料 NH_3 の水素によりアクセプタが補償されるというモデルを示した。従来報告のあった電子線照射による方法と比べると、電子線照射では試料表面部のみが低抵抗化する。それに対し本研究の熱処理法ではMgドーパ層全体が低抵抗化することが判った。
3. n-GaN/p-GaNホモ接合のLEDの作製では発光効率が低く実用性がないことが判った。発光効率を改善するため、InGaN活性層を用いたDH接合のLEDを検討し、InGaNの成長と結晶評価をした。Inモル分率が高くなるに連れInGaNの結晶性が悪化し発光強度が弱くなることが判った。InGaN:Siのバンド間近傍の発光を用いたLEDでは、青色発光を得

るためのInモル分率ではInGaNの結晶性が悪く十分な発光効率を得られないことが判明した。この問題を解決するためInGaN:Zn, Siを活性層に用い、Znが形成する深いアクセプタ準位を利用してInモル分率が低い(すなわちInGaNの結晶性が良い)状態で青色発光のLEDが作製できることを示した。この成果はカンデラクラスの青色LEDの最初の商用化につながった。

4. 青色LEDの高出力化により緑色LEDの発光出力が必要となったが、InGaN:Zn, Siを活性層とするLEDでは高出力なLEDの実現の可能性が殆ど無いため、新しい構造の活性層を検討する必要が有ると結論付けた。

第3章

1. アンドープInGaNを量子井戸活性層としたInGaN·SQW·LEDを作成評価した。 20mA の I_f におけるLEDの発光出力は発光ピーク波長 450nm で 5mW 、 520nm で 3mW と非常に高出力であり、またスペクトル半値幅はInGaN:Zn, Siを活性層とするLEDより飛躍的に狭いものが得られた。これにより第2章で問題となった、InGaN:Zn, Siを活性層とするLEDでは緑色LED実現の可能性が殆ど無いという問題は解決された。
2. 青色InGaN·SQW·LEDではその発光スペクトルの短波長成分がInGaN:Zn, Siを活性層とする青色LEDより少ないためLEDの寿命が長くなることが判った。このことは結晶の劣化よりもむしろエポキシ樹脂の光劣化の影響が大きいことが判った。
3. 酸素不純物とLEDの特性について検討し、高い発光効率のLEDを得るためには酸素濃度を 0.1ppm 以下に抑えることが必要であることを明らかにした。

第4章

1. サファイア基板上に作成されたGaN系LEDには、非常に高密度の転位

が存在する。しかし、発光効率が低い LED が得られている。その原因を明らかにするため、貫通転位の多い基板と少ない基板を作製し、これらを用いた LED の特性を比較検討した。その結果、貫通転位は青色および緑色 LED の発光効率に影響を与えていないことが明らかになった。

2. InGaN 活性層の In モル分率の揺らぎにより形成される In リッチ領域に注入キャリアが局在することで、転位が作る非発光再結合中心にキャリアが捕獲されないためであると結論付けられた。

第 5 章

1. 電流増加による発光スペクトルの変化 (In モル分率が小さくなるに連れブルーシフト量が小さくなる現象) の原因を検討した。その原因として、a) ピエゾ電界が印加された活性層において注入されたキャリアによりピエゾ電界がスクリーニングされるため、b) In リッチ領域のバンドフィリング、の二つを検討した。結果として InGaN・LED のブルーシフトは In リッチ領域のバンドフィリングによるものであると結論付けられた。
2. 周囲温度上昇に対する発光スペクトル変化 (一般的には温度上昇によりバンドギャップナローイングが起きレッドシフトするが、In モル分率の高い InGaN・LED ではレッドシフトが見られない) について検討した。In モル分率の揺らぎを有する InGaN 活性層において、In リッチ領域がバンドテイルを形成しており、テイル部のキャリアのエネルギー分布が温度上昇により高エネルギー側へ広がる。この効果とバンドギャップナローイングの相殺によりレッドシフトが見られない、と結論付けられた。

第 6 章

1. 紫外 LED の作成を試み、371nm のピーク波長で 7.5% と高い外部量子効

率が得られた。370nm 以下の波長領域では InGaN 活性層の In モル分率が低いこと、および GaN による自己吸収の影響で発光効率が低くなることが判明した。

2. GaN 系 LED における高い発光効率の機構として InGaN 層の組成不均一がある。しかし In モル分率の低い紫外 LED では、InGaN 層の組成不均一の程度が小さく、In リッチ領域へのキャリアの閉じ込め効果が薄い。このような条件下では転位密度を低減することにより、発光効率を高めることが可能であることが明らかとなった。特に GaN 活性層を用いた紫外 LED では発光効率が 2 倍改善されることが確かめられた。

第 7 章

1. こはく色 LED の作成を検討し実用的な発光効率を有するものが得られた。発光出力の温度特性について AlInGaP のこはく色 LED との比較を行った。25℃ から 80℃ へ温度上昇させた時、InGaN では 90%、AlInGaP では 50% まで出力が低下した。AlInGaP の場合、材料の物性的性質により温度特性が悪いことを示し、InGaN・LED がこの波長において優れていることを明らかにした。
2. InGaN 赤色 LED の作成を行った。発光スペクトルがダブルピークであり、その原因として InGaN 活性層が相分離している可能性が有ることを示した。赤色発光のピークは 1mA の I_f においては観測されず、10mA 以上において見られた。この原因としては In リッチ領域の結晶性が悪いためである、と推測した。

以上、本研究により紫外からこはく色までの波長領域において高効率 LED が得られるに至った。これらの研究成果の一部は既に商用化されており、その基礎となった本研究は非常に有意義であったと確信している。第 7 章で試みた赤色 LED で効率の悪い LED しか得られていないこと、紫外領域のさらに短波長領域の LED 等が未開発であることは今後の課題である。

謝辞

本論文の作製にあたり終始ご懇切な御指導、御鞭撻を賜りました徳島大学工学部 教授 工学博士 福井萬壽夫先生に心より感謝致します。

お世話になった徳島大学工学部 教授 工学博士 西田信夫先生、徳島大学工学部 教授 工学博士 新谷義廣先生に謝意を表します。

本研究は日亜化学工業（株）第二部門開発部で行われた。本研究の遂行にあたり御配慮、御鞭撻を賜りました日亜化学工業（株）小川信雄会長、小川英治社長、小山稔常務、四宮源市工場長に深く御礼申し上げます。

本研究の遂行並びに本論文の作製において有益な御教示を頂いた日亜化学工業 開発部 主幹研究員 工学博士 中村修二氏（現 カリフォルニア大学サンタバーバラ校 教授）に深く感謝いたします。

日亜化学工業 開発部 主任研究員 妹尾雅之氏、主任 山田孝夫氏、佐野雅彦氏、蝶々一幸氏、主任 清久裕之氏をはじめ日亜化学工業 開発部の方々には第4章の低転位基板の作製において御協力頂きました。ここに深く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり日亜化学工業 開発部 主任 成松宏記氏、係長 山田元量氏、森田大介氏、竹川一紀氏並びに開発部の方々の御協力に深謝致します。特に係長 長濱慎一氏、係長 岩佐成人氏には多くの有意義な意見を頂き心から感謝いたします。

本研究の遂行において日亜化学工業 技術部 課長 高木宏典氏、主任 谷沢公二氏、主任 三谷友次氏、および技術部の方々に数々の御協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

本論文の作製にあたり日亜化学工業 技術部 課長 中河義典氏、榊篤史氏にはSIMS、TEM分析において御尽力頂きました。深く御礼申し上げます。

LEDの寿命測定において御協力頂きました日亜化学工業 品質管理部の方々に感謝の意を表します。

本研究の遂行において数多くのLEDランプの試作を快くお引き受け下さった日亜化学工業 製造部の方々に深く感謝いたします。更に本研究でお世話になった日亜化学工業の諸氏に謝意を表します。

本研究に関する発表

[A] 公開論文（本人が筆頭著者であるもの）

- (1) T. Mukai, D. Morita and S. Nakamura

"High-Power UV InGaN/AlGaIn Double-Heterostructure LEDs"

J. Cryst. Growth Vol. 189/190 (1998) pp. 778-781

- (2) T. Mukai, H. Narimatsu and S. Nakamura

"Amber InGaIn-Based Light-Emitting Diodes Operable at High Ambient Temperatures"

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) L479-L481

- (3) T. Mukai, K. Takekawa and S. Nakamura

"InGaIn-Based Blue Light-Emitting Diodes Grown on Epitaxially Laterally Overgrown GaN Substrates"

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) L839-L841

- (4) T. Mukai, M. Yamada and S. Nakamura

"Current and Temperature Dependences of Electroluminescence of InGaIn-Based UV/Blue/Green Light-Emitting Diodes"

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) L1358-L1361

- (5) T. Mukai, M. Yamada and S. Nakamura

"Characteristics of InGaIn-Based UV/Blue/Green/Amber/Red Light-Emitting Diodes"

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) pp. 3976-3981

- (6) T. Mukai and S. Nakamura

"Ultraviolet InGaIn and GaIn Single-Quantum-Well-Structure Light-Emitting Diodes Grown on Epitaxially Laterally Overgrown GaIn Substrates"

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) pp. 5735-5739

[B] 公開論文（本人が筆頭著者でないもの）

- (1) S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai

"Highly P-Typed Mg-Doped GaIn Films Grown with GaIn Buffer Layers"

- Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30 (1991) pp. L1708-L1711
- (2) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh
 "High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes"
 Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30 (1991) pp. L1998-L2001
- (3) S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa
 "Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films"
 Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. L139-L142
- (4) S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai
 "Hole Compensation Mechanism of P-Type GaN Films"
 Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. 1258-1266
- (5) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh
 "In situ monitoring and Hall measurements of GaN grown with GaN buffer layers"
 J. Appl. Phys. Vol. 71 (1992) pp. 5543-5549
- (6) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh
 "Si- and Ge-Doped GaN Films Grown with GaN Buffer Layers"
 Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. 2883-2888
- (7) S. Nakamura and T. Mukai
 "High-Quality InGaN Films Grown on GaN Films"
 Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. L1457-L1459
- (8) S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai
 "P-GaN/N-InGaN/N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes"
 Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) pp. L8-L11
- (9) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh
 "Si-Doped InGaN Films Grown on GaN Films"
 Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) pp. L16-L19
- (10) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh
 "Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure
 blue-light-emitting diodes"
 Appl. Phys. Lett. Vol. 64 (1994) pp. 1687-1689
- (11) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh

"High-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-green-light-emitting diodes"

- J. Appl. Phys. Vol. 76 (1994) pp. 8189-8191
- (12) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada and T. Mukai
 "Superbright Green InGaN Single-Quantum-Well-Structure Light-Emitting Diodes"
 Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) pp. L1332-L1335
- (13) T. Mukai, M. Yamada and S. Nakamura
 "InGaN-based uv/blue/green/amber/red LEDs"
 SPIE conference Proceedings Vol. 3621 pp. 2-13

[C] 学会講演

- (1) T. Mukai, D. Morita and S. Nakamura
 "High-Power UV InGaN/AlGaN Double-Heterostructure LEDs"
 2nd Int. Conf. Nitride Semiconductor, Tokushima, 1997, LN-9
- (2) 向井孝志, 成松宏記, 中村修二
 "高温動作可能な InGaN 系黄色発光ダイオード"
 第 59 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (1998), No. 1, pp. 326

[D] 招待講演

- (1) 向井孝志
 "窒化ガリウム系発光ダイオード"
 第 2 回希土類サマースクール予稿集 (1994), pp. 43-47
- (2) 向井孝志, 中村修二
 "GaN 発光素子における結晶成長の課題"
 応用物理学会結晶工学分科会第 103 回研究会テキスト (1995), pp. 3-7
- (3) 向井孝志, 中村修二
 "窒化ガリウム系材料による青、青緑色発光ダイオード"
 日本化学会第 69 春季年会特別講演 (1995)
- (4) 向井孝志, 中村修二

"GaN 系 LED の現状と将来"

電気学会研究会・電子材料研究会試料 (1995), EFM-95-21~32, pp. 63-68

(5) 向井孝志

"青色 LED の開発とディスプレイへの応用"

1996 年度日本物理学会・応用物理学会中国四国支部例会講演予稿集, Ep-2

(6) 向井孝志

"青色発光 GaN と基板材料"

第 13 回 Melt Growth 研究会 (1997)

(7) 向井孝志

"窒化ガリウム系発光ダイオード"

青色・紫外発光デバイス材料に関する調査研究部会 (1997, 金属材料研究開発センター)

(8) 向井孝志

"窒化ガリウム系 LED"

次世代半導体材料とデバイスシンポジウム (セミコンジャパン 1997)

(9) 向井孝志

"GaN 系 LED の開発と応用"

電気学会「新しい高輝度高効率光源システム調査専門委員会」 (1997)

(10) 向井孝志, 中村修二

"窒化物 LED の開発"

次世代フォトリソ材料・デバイス シンポジウム講演予稿集 (1998), pp. 11-12

(11) 向井孝志

"窒化物発光デバイス"

ミニシンポジウム「光が拓く次世代材料技術」, (1999, 新化学発展協会)

[E] 解説・総説

(1) 向井孝志, 中村修二

"高光度青色発光ダイオードの開発"

機能材料, Vol. 14, No. 9 (1994), pp. 5-10

(2) 向井孝志, 中村修二

"InGaN 青色 LED"

新素材, Vol. 5, No. 11 (1994), pp. 53-55

(3) 向井孝志, 中村修二

"窒化ガリウム系発光ダイオード"

ELECTRONICS COMMUNICATIONS, No. 9 (1995), pp. 4-7

(4) 向井孝志

"GaN 系純緑色 LED"

ディスプレイ, Vol. 2, No. 6 (1996), pp. 24-27

(5) 向井孝志

"GaN 系 LED"

オプトロニクス, APR. 1997, No. 184, pp. 142-147

(6) 向井孝志, 中村修二

"白色および紫外 LED"

応用物理, 第 68 巻, 第 2 号 (1999), pp. 152-155

(7) 向井孝志

"LED の動向"

照明学会誌, Vol. 83, No. 7 (1999), pp. 447-450

本研究の成果一覧

		従来		本研究
紫外LED	材料	GaN		InGaN
	λ_p (nm)	370		371
	η_{ext} (%)	1.5		7.5
青色LED	材料	SiC HOMO	GaN MIS	InGaN
	λ_p (nm)	480	490	450
	η_{ext} (%)	0.02	0.1	9.1
緑色LED	材料	GaP	GaP:N	InGaN
	λ_p (nm)	555	565	520
	η_{ext} (%)	0.1	0.4	6.3
こはく色LED	材料	AlInGaP		InGaN
	λ_p (nm)	591		594
	η_{ext} (%)	1.7		3.3
	発光出力 温度特性 80℃時/25℃時	50 %		90 %
赤色LED	材料	AlGaAs	AlInGaP	InGaN
	λ_p (nm)	655	635	660
	η_{ext} (%)	15	6	0.8

本研究に関する受賞一覧

- 1994 年 応用物理学会 学会賞 A (論文賞)
受賞者：中村 修二 妹尾 雅之 向井 孝志
受賞論文：P-GaN/N-InGaN/N-GaN Double-Heterostructure
Blue-Light-Emitting Diodes, Jpn. J. Appl. Phys. 32(1993)
L8-11
- 1995 年 光技術振興協会 桜井健二郎氏記念賞
受賞者：中村 修二 妹尾 雅之 向井 孝志
受賞タイトル：GaN高輝度青色LEDの開発および実用化
- 1997 年 大河内記念会 大河内記念賞
受賞者：中村 修二 向井 孝志 妹尾 雅之 長濱 慎一 岩佐 成人
受賞タイトル：Ⅲ属窒化物半導体を用いた青～緑色発光ダイオードと半
導体レーザの開発



様式9

論文審査の結果の要旨

報告番号	甲 工 乙 工 第 57 号 氏 名 向 井 孝 志 工 修
審査委員	主 査 福 井 萬 壽 夫 副 査 新 谷 義 廣 副 査 西 田 信 夫
学位論文題目 GaN系発光ダイオードに関する研究 ー紫外から赤色領域で発光するInGaN・LEDの作成および発光特性ー	
審査結果の要旨 本研究は、GaN系半導体を用いて、実用化可能な紫外から赤色領域までの高効率LEDを作成し、そのLEDの特性を明らかにした論文である。 本研究の第一目的は、紫外、青色、緑色、こはく色、赤色の高効率LEDを作成する技術を確立することである。第二に、開発のキーポイントとなるInGaN活性層を有するLEDの特徴的現象である発光波長のシフト現象の理由を明らかにし、発光効率と転位の関係を明確化することである。 第2章では、低抵抗p型GaNをMgドープしたGaNを窒素雰囲気中で400度以上の熱処理により作成することに成功し、MgドープしたGaNが熱処理する前には高抵抗である理由は水素によるアクセプタ補償であることを明確にしている。また、InGaN:Zn,Siを活性層にすることによりカンデラクラスの青色LEDの作成に成功している。 第3章では、InGaN・SQW・LEDを作成することに成功し、このLEDが、非常に高出力で、スペクトル半値幅が飛躍的に狭いことを示し、緑色LEDの開発の可能性を明確に示している。また、酸素濃度を0.1ppm以下にしないと高い発光効率のLEDは得られないことを証明している。 第4章では、サファイア基板上に作成されたGaN系LEDには非常に高密度の転位が存在するにもかかわらず、発光効率の高いLEDが得られ、その理由を検討し、貫通転位は青色、緑色LEDの発光効率に影響しないことを明確にしている。さらに、最終的に活性層のInリッチ領域に注入キャリアが局在し、転位による非発光再結合中心にキャリアが捕獲されないために高密度の転位が存在しても高発光効率のLEDが作成できることを明確に述べている。 第5章では、Inモル分率が小さくなるとブルーシフト量が小さくなる現象の原因を検討している。この現象は電流を増加するとLEDの発光スペクトルが変化してしまうもので、InGaN・LEDのこの現象は、Inリッチ領域のバンドフィリングに因るものである、と結論を出すことに成功している。さらに、InGaN・LEDでは温度上昇時に通常見られるレッドシフトが見られない。この原因を検討し、Inリッチ領域のバンドテイルでのキャリアのエネルギー分布が温度上昇により高エネルギー側に広がり、その効果とバンドギャップナローイングの相殺によりレッドシフトが見られなくなったことを明確に示している。 第6章では、371nmのピーク波長で7.5%という高い外部量子効率の紫外LEDの作成に成功したことを示している。このLEDの場合、Inリッチ領域へのキャリアの閉じ込め効果が小さく、転位密度の低減により発光効率を高めなくてはならないことを示している。GaNを活性層に用いた場合、転位密度の低減で、発光効率を2倍にできることを確認している。 第7章では、こはく色LEDを作成し、実用的な発光効率を有するものを作成することに成功している。従来のこはく色LEDであるAlInGaP・LEDの温度特性との比較を行うことにより、GaN系LEDが圧倒的に優れていることを立証している。赤色InGaN・LEDを作成し、10mA以上の順方向電流に対して赤色発光ピークを得ている。GaN系半導体を用いて赤色LEDを実用化できる可能性を示した。 以上、当初の2つの目的をやり遂げている。本研究は多色LEDを作成する技術を確立し、LED物性を高度なレベルで解明した研究であり、本論文は博士（工学）の学位授与に値するものと判定する。	